

POWERED BY Dialog

---

**REFLECTING LAYER OR TRANSLUCENT REFLECTING LAYER FOR OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM, OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND SPUTTERING TARGET FOR THE MEDIUM****Publication Number:** 2002-015464 (JP 2002015464 A) , January 18, 2002**Inventors:**

- ONISHI TAKASHI
- TAKAGI KATSUHISA
- NAKAI JUNICHI
- FUJII HIDEO

**Applicants**

- KOBE STEEL LTD

**Application Number:** 2000-395894 (JP 2000395894) , December 26, 2000**Priority:**

- 2000-130898 [JP 2000130898], JP (Japan), April 28, 2000

**International Class:**

- G11B-007/24
- C22C-005/08
- C23C-014/06
- C23C-014/14
- C23C-014/34
- G11B-007/26

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a reflecting layer or a translucent reflecting layer for an optical recording medium having a high reflectance and excellent in durability. **SOLUTION:** The reflecting layer or the translucent reflecting layer comprises an Ag-base alloy containing  $\geq 0.5$  at.% Cu and 0.5-3 at.%, in total, of at least one element selected from the group comprising Nd, Sn and Ge and/or  $\geq 0.1$  at.% at least one rare earth element. **COPYRIGHT:** (C)2002,JPO

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 7147085

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15464

(P2002-15464A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 8 E 4 K 0 2 9
			5 3 8 C 5 D 0 2 9
C 2 2 C 5/08		C 2 2 C 5/08	5 D 1 2 1
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	R
14/14		14/14	D

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く 5.15+15

(21) 出願番号 特願2000-395894 (P2000-395894)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(31) 優先権主張番号 特願2000-130898 (P2000-130898)

(32) 優先日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 大西 隆  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 高木 勝寿  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828  
弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層、光情報記録媒体及び光情報記録媒体用スパッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】 高反射率を有することは勿論のこと、耐久性に優れた新規な光情報記録媒体用反射層または半透明反射層を提供する。

【解決手段】 Cuを0.5% (原子%の意味、以下同じ) 以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するか; 及び/又は希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されていることを特徴とする耐久性に優れた光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cuを0.5%（原子%の意味、以下同じ）以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するか；及び／又は希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されていることを特徴とする耐久性に優れた光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層。

【請求項2】 Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するAg基合金で構成されていることを特徴とする密着性に優れた反射層または半透明反射層。

【請求項3】 前記Ag基合金が、更にAu, Y, およびNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有することにより反射特性及び耐酸化性が高められたものである請求項2に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項4】 希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されていることを特徴とするAgの結晶粒径成長が抑制された反射層または半透明反射層。

【請求項5】 前記希土類元素はNdまたはYである請求項4に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項6】 更に、Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有することにより耐酸化性が高められたものである請求項4または5に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のAg基合金で構成されている反射層または半透明反射層を備えた光情報記録媒体。

【請求項8】 請求項1~6のいずれかに記載のAg基合金で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体用スパッタリングターゲット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐久性に優れた〔詳細には、特にディスク基板（ポリカーボネート基板等）及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性（以下、「基板等に対する密着性」で代表させる場合がある）；Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制されるという意味での構造安定性に優れた〕光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層（光ディスク用反射層または光ディスク用半透明反射層）、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体の反射層用スパッタリングターゲットに関するものである。本発明の反射層は高い反射率をも有している為、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク（書き込み・変更不可）；CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク（一回限りの記録

と繰返し再生が可能）；CD-R/W、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW、PD等の書き換え型光ディスク（繰返し記録・再生が可能な光ディスク）等に好適に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】 光ディスクには幾つかの種類があるが、記録再生原理の観点からすれば、①読み出し専用ディスク、②書き換え型（相変化型）ディスク、及び③追記型ディスクの三種類に大別される。

【0003】 このうち①の読み出し専用ディスクは、基本的に、ポリカーボネート基体等の透明プラスチック基体上に、Ag, Al, Au等を母材とする反射膜層、およびUV硬化樹脂保護膜層等の保護膜層が積層してなるものである。上記読み出し専用ディスクは、透明プラスチック基体上に設けられた凹凸のビットにより記録データを形成し、ディスクに照射されたレーザー光の位相差や反射差を検出することによりデータの再生を行うものである。上記積層タイプその他、図1に示す様に、透明プラスチック基体1上に、半透明反射膜層2を設けた基材と、反射膜層4を設けた基材とを、接着層3を介して張り合わせ、更にUV硬化樹脂保護膜層5を積層してなるものもあり、これは、上記の各反射膜層及び半透明反射膜層に記録したデータを読み出すというものである。片面で記録再生する方式では、データは読み出し専用（書き込み・記録不可）であり、この様な方式を採用した光ディスクとして、CD-ROM、DVD-ROM等が挙げられる。

【0004】 次に、上記②の書き換え型（相変化型）の光ディスクは、レーザー光のパワーと照射時間をコントロールし、記録層に結晶相と非晶質相の2相状態を形成することによりデータを記録し、両相の反射率変化をレーザーで検出することによりデータの検出（再生）を行うものである。この記録再生方式では繰返し記録・再生が可能であり、通常、数千回から数十万回程度、繰返し記録することができる。上記書き換え型の光ディスクの基本構造は図2に示す様に、透明プラスチック基体1上に、誘電体層7、記録層8、誘電体層7、反射膜層4、及びUV硬化樹脂保護膜層5の各種薄膜層が積層してなるものであり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW等が挙げられる。

【0005】 また、上記③の追記型光ディスクは、レーザー光のパワーにより記録薄膜層（有機色素層）の色素を発熱・変質させ、グルーブ（基板に予め刻まれている溝）を変形させることによりデータを記録し、変質箇所の反射率と未変質箇所の反射率との差を検出することによりデータの検出（再生）を行うものである。図3に、追記型光ディスクの基本構造を示す。図中、1は透明プラスチック基体、6は有機色素層、4は反射膜層、5はUV硬化樹脂保護層である。この記録再生方式では、一



度記録されたデータが書換えられないこと（一回限りの記録と繰返し再生）が特徴であり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-R、DVD-R等が挙げられる。

【0006】上記の各光ディスクにおいて、反射薄膜層材料には、反射率、熱伝導率、耐熱衝撃性、化学的安定性〔特に耐食性（耐酸化性）〕、基板等に対する密着性等の諸特性に優れ、記録特性の経時変化が少ないこと等が要求されている。

【0007】例えば上記②の書き換え型光ディスク用反射薄膜層は放熱薄膜層を兼ねていることから、上記特性の他、更に熱伝導率に優れていることが要求される。特に高密度記録においては、記録密度向上の観点から、反射放熱層の熱伝導率が高いことが不可欠である。ところが、かかる要求特性を満足する反射層用材料は未だ提供されていないのが実情である。

【0008】例えば書き換え型光ディスク用反射薄膜層材料として汎用されているAl合金は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、比較的高い反射率及び耐食性（化学的耐食性）を有しているが、反射率の点では未だ不十分であり、Au系やAg系に比較して反射率が劣るという欠点がある。更にAu系に比べ、化学的安定性に劣る他、熱伝導率が低いという欠点も抱えている。特に、書き換え型及び追記型の各ディスクで要求される高熱伝導性に劣るという欠点もある。従って、Al合金を反射薄膜層に使用したのでは、当該反射層に要求される諸特性を具備させることは困難であり、その結果、ディスクの構造や設計に制約が生じるという不具合があった。

【0009】そこでAl合金に代わり、Au、Ag、Cuを反射薄膜層用材料として使用することが提案されているが、夫々以下に掲げる問題を抱えている。

【0010】例えば純AuまたはAuを主成分とする合金は、化学的安定性に優れ、記録特性の経時変化が少なく、且つ、高反射率、高耐食性及び高熱伝導率が得られるという利点はあるが、Auは極めて高価であり、実用的でない。更に、次世代の主たるレーザー波長となる青色レーザー（波長405nm）に対し、十分な反射率が得られないという問題がある。

【0011】また、純CuまたはCuを主成分とする合金は安価であるが、耐食性（特に耐酸化性）に劣る他、Au系と同様、青色レーザーに対する反射率が低いという欠点を抱えている。その結果、ディスクの信頼性（耐久性）低下を招く恐れがある。

【0012】また、純AgまたはAgを主成分とする合金では、実用波長域の400～480nmでは充分優れた高反射率を示すものの、耐食性及び記録特性の経時変化では、Au系反射膜よりも劣るという欠点がある。

【0013】更に上記Au、Ag、Cuの各材料を用いたときには、いずれも、基板等に対する密着性に劣ると

いう問題もある。光ディスクの反射放熱層は繰返し記録に伴い、ヒートサイクルによる熱的衝撃により、当該反射放熱層の界面と接している他の薄膜と付着力が低下する。その結果、実効的な熱伝導の低下や熱伝導のムラが生じ、最終的にはジッター等が増加し、ディスクの記録再生特性が著しく劣化する様になってしまう。

【0014】一方、上記③の追記型光ディスクの反射薄膜層においても、上記②の書き換え型光ディスクと同様の問題が生じている。

【0015】上記追記型の光ディスクでは、反射薄膜層用材料として、Au又はAuを主成分とする合金が汎用されている。これらの材料は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、有機色素層が存在しても70%以上の高反射率を達成することができる。しかしながら前述した通り、Auは極めて高価であり、コスト上昇の主な原因となっている。

【0016】そこで、上記材料に代わり、Ag、Cu、Alを反射薄膜材料として用いることが提案されている。ところが純Ag、純Cuを主成分とする合金では、前述の如く耐食性に劣るという欠点がある。

【0017】また、純Al若しくはAlを主成分とする合金では耐久性に劣るという問題がある。即ち、純Al、純Alを主成分とする合金を光ディスクの反射薄膜層に用いると、マイグレーションや化学反応による反射率の低下、エラーの増加等ディスク特性が経時変化を生じ易い為、高度の信頼性が要求される追記型光ディスクに使用するのは困難である。更にAl材料は反射率が低く、特に合金元素を添加したAl基合金では反射率が一層低くなり、有機色素層が存在すると70%以上の高反射率を達成することができないという問題もある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】この様に光ディスク用反射薄膜層には、信頼性の高い媒体を得るべく、高反射率、化学的安定性（特に耐酸化性）、基板等に対する密着性、構造安定性、記録特性の安定性、低コスト等の諸特性を満たすことが要求されているにもかかわらず、これらの要求特性全てを満足する金属薄膜層は未だ提供されていない。反射率、化学的安定性等の点ではAuが最も優れているが、コストが高くつく他、次世代規格の青色レーザー（波長405nm）では反射率が大幅に低下するという問題がある。

【0019】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高反射率を有することは勿論のこと、耐久性〔詳細には、特にディスク基板及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性；構造安定性〕も良好な新規な光情報記録媒体用反射層・半透明反射層、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体用スパッタリングターゲットを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本

発明に係る耐久性に優れた光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、(a) Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するか、及び/又は(b)希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されているところに要旨を有するものである。尚、本発明における半透明反射層(膜)とは、ディスク片面に2層以上の多層記録を行う媒体の反射膜として用いられる膜で、透過率・反射率はディスクの構成によって規定されるが、おおよそ20~80%の透過率を有する薄膜を意味する。また、本発明における反射層(膜)とは、ディスク片面に単層記録の反射膜、若しくは多層記録の最下層の反射膜として用いられる薄膜で、透過率はほぼ0%で、反射率はディスクの構成により規定されるが、おおよそ70%以上である。

【0021】ここで、(a) Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有する含有するAg基合金(以下、Ag-Cu系合金と呼ぶ場合がある)で構成されてなる反射層または半透明反射層は、基板等に対する密着性に優れるという意味で耐久性に優れているものである。

【0022】上記Ag-Cu系合金において、更にAu, Y, およびNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有するものは反射特性及び耐酸化性が高められるので、いずれも好ましい態様である。

【0023】一方、(b)希土類元素の少なくとも一種(好ましくはNd及び/又はY)を0.1%以上含有するAg基合金(Ag-希土類元素合金)で構成されてなる反射層または半透明反射層は、Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制される結果、結晶構造の安定性に優れており、記録特性の安定性、ひいては耐久性という実用上の効果につながるものである。

【0024】上記Ag-希土類元素合金において、更に、Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有するものは耐酸化性が高められるので好ましい態様である。特に、Au, Cu, Pdを添加したAg-希土類元素合金は有用であり、合金化による反射率の低下を抑制しながら、耐酸化性を一層向上させることができるものである。

【0025】本発明の光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、読み出し専用型、書き換え型、追記型のいずれにも適用され得るが、特に追記型及び読み出し専用型の光ディスクに好適に用いることができる。

【0026】また、上記光情報記録媒体用反射層または半透明反射を備えた光情報記録媒体、及び上記Ag基合金で構成された光情報記録媒体用スパッタリングターゲ

ットも本発明の範囲内に包含される。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明者らは、光情報記録媒体用反射層または半透明反射層(以下、「反射層」で代表させる場合がある)に要求される諸特性のうち、特に耐久性向上に優れた材料を提供するという観点から鋭意検討してきた。本発明における耐久性向上の指標としては、具体的に、①ディスク基板(ポリカーボネート基板等)及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性(以下、「基板等に対する密着性」で代表させる場合がある)を向上させることにより耐久性が高められる場合と、②Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制される結果、構造安定性に優れ、最終的に耐久性が高められる場合の両方を掲げ、かかる観点から実験を行った。

【0028】詳細には本発明者らは、Agに種々の元素を添加して作製したAg基合金スパッタリングターゲットを用い、スパッタリング法により種々の成分組成からなるAg基合金薄膜を形成し、反射薄膜層としての特性を評価した。その結果、(a)所定量のCu、及びNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するAg基合金薄膜は基板等との密着性に極めて優れることが明らかになった。更に上記Ag-Cu系合金において、Au, Y, およびNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を所定量添加する(特に好ましくはAuを含み、更にY, Ndの少なくとも一種を添加する)と反射特性及び耐食性(特に耐酸化性)が向上することを見出すと共に、(b)所定量の希土類元素を含有するAg基合金薄膜は構造安定性に極めて優れることが明らかになった。更に上記Ag-希土類元素合金において、Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を所定量添加する(特に好ましくはAu, Cu, Pdの少なくとも一種を含む)と耐食性(特に耐酸化性)が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0029】一般に反射率は、Agに合金元素を添加すると、純Agの場合に比べ、減少する傾向にある。しかしながら、本発明の如く合金の成分組成や添加量を適切に調整した場合には、反射率の減少を許容可能範囲内に制御することができるのみならず、従来に比べ、密着性、構造安定性などの耐久性を始めとする諸特性を高水準で達成し得ることができた。

【0030】以下、本発明の光情報記録媒体用反射層(a)及び(b)を構成する要件について、順次説明する。

【0031】(a) Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するAg基合金(Ag-Cu系合金)で構成されてなる反射層または半透明反射層

上記態様では、Cuを0.5%以上含有し、且つ、N



d, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するAg基合金で構成されている。即ち、上記発明の最重要ポイントは、Ag基合金に上記元素を所定量添加すると基板等に対する密着性が著しく向上することを明らかにしたところにある。

【0032】本発明者らの検討結果によれば、まず、Ag-Cu合金薄膜では、Cu添加量が多いほど基板等に対する密着性は向上し、Cuの添加量が0.5%以上になると、純Ag薄膜に比べ、同程度若しくはそれ以上の優れた密着効果を示すことが分かった。但し、反射特性や耐食性（特に耐酸化性）との関係を考慮するとその上限を5%（より好ましくは3%）に定めることが好ましい。Ag-Cu合金薄膜の反射特性や耐酸化性を調べると、Cu添加量が多いほどこれらの特性は低下する傾向にあるからである。

【0033】ここで、Au-Cu合金におけるCu含有量と耐酸化性／反射特性との関係について詳述する。まず、Cu含有量と耐酸化性との関係についてであるが、一般に耐酸化性は反射率の減少量で評価される。そして、長波長域（例えば波長800~600nmの領域）における反射率の減少量から耐酸化性を評価した場合、Cu含有量が0.5%未満では所望の効果が充分発揮されないが、Cu含有量が0.5%以上になると、含有量が多くなるにつれ耐酸化性も向上し、3%付近でその効果は飽和する。一方、短波長域（例えば波長390nm付近の領域）における反射率減少量から耐酸化性を評価した場合には、Cuの添加に伴い耐酸化性は徐々に向上し、1%付近で耐酸化性は最大となるが、それ以上添加すると逆に耐酸化性は低下し始め、Cu含有量が5%を超えると、純Agに比べ耐酸化性は劣ることが分かった。

【0034】次に、Cu含有量と反射特性の関係についてであるが、AgにCuを含有させたAg合金薄膜では、Cu含有量が0.3~3%と少ない場合は、純Agに比べ高い反射率を示すが、Cu含有量が3%を超えると反射率は純Agに比べ低くなることが分かった。

【0035】従って、高い反射特性及び耐食性を維持しつつ、更に優れた密着効果も確保する為には、Cuの添加量を0.5~5%の範囲に制御することが好ましい。

【0036】尚、従来の光情報記録媒体用反射層においても、Ag-Cu基合金を用いた例はある。しかしながら、本発明の如くCuを所定量添加することにより基板等に対する密着性が高められることまでは、いずれの内容を精査しても全く開示されていない。

【0037】例えば特開平10-177742には、反射膜がCu:0.1~15原子%及びAg:85~99.9原子%からなる光記録媒体が開示されている。しかし、当該公報を精査しても、「Agに特定量のCuを添加した薄膜は高反射率でしかも耐食性に優れる」とい

う程度の認識しかなく、上記公報はあくまでも耐食性及び反射特性の観点からCuの添加量を定めたに過ぎない。

【0038】また、特開平6-208732には、Ag-Pd及び／又はCuの合金がコンパクトディスクの反射層に好適である旨記載されている。その理由として、これらの合金は優れた環境安定性を示し、耐食性に優れること；特にAg-Pd合金は有機ポリカーボネート基板に対し、非常に良好な接着性を有することを掲げている。しかしながら、上記公報には本発明の如くAg-Cu合金が優れた密着効果を有することまでは開示も示唆もされていない。

【0039】この様に光情報記録媒体の分野において、基板等に対する密着性向上の目的でCuを所定量添加することが有効であるという知見は従来知られておらず、本発明者らによって始めて見出されたものである。

【0040】更に上記態様では、Nd, Sn, 及びGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%（より好ましくは0.5~2%）の範囲で添加することが必要である。これら元素の合計添加量が0.5%未満では、密着性向上作用が充分発揮されず、一方、上記元素の合計添加量が3%を超えると、逆に当該作用が低下し、光情報記録媒体用反射層としての性能が劣化下してしまう。

【0041】尚、各元素の好ましい添加量は、上記元素間で効果発現領域が異なる為、若干相違する。具体的には、Nd:1.0~3.0%、Sn:0.5~2.0%、Ge:0.5~3.0%の範囲内に制御することが推奨される。

【0042】尚、本発明では、光情報記録媒体用反射層に要求される基本特性〔即ち、反射率及び耐食性（耐酸化性）〕の更なる向上を目的として、更にAu, Y, 及びNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%（より好ましくは0.4~3.0%）含有することが好ましい。これら元素の合計添加量が0.2%未満では上記作用が充分発揮されず、一方、上記元素の合計添加量が5.0%を超えると、逆に当該作用が低下し、光情報記録媒体用反射層としての性能が劣化下してしまう。

【0043】上記元素のなかでも特にAuを0.3~5%（より好ましくは0.4~3.0%）含有することが好ましい。Ag-Cu系合金に上記範囲のAuを添加した合金は、純Agと同程度の非常に高い反射率を維持しつつ、しかも耐食性（特に耐酸化性）は純Agに比べ、一層向上するからである。

【0044】ここで、Au添加による耐酸化性向上効果は、概ねAgの添加量が多いほど顕著に見られ、主として短波長域（例えば390nm付近の領域）では反射率減少量の抑制という結果で顕著に現れる。一方、長波長域（例えば600~800nmの領域）では、0.3%

程度の極く少量のAu添加により反射率の減少量は抑制されるが、それ以上添加しても耐食性向上効果は飽和し、Auは高価な元素であるから経済的に無駄である。また、Au添加量が5%を超えると、純Agに比べ、反射率は低下する。これらの結果を総合的に勘案し、Auの好ましい添加量を上記範囲に定めた。

【0045】更に、Y及びNdの添加も上記作用を有効に発揮させるうえで有効である。各元素の好ましい添加量は、各元素間で効果発現領域が異なる為、若干相違する。具体的には、Au：0.5～1.5%、Y：1～3%、Nd：1～3%の範囲内に制御することが推奨される。上記範囲内では、純Ag薄膜を用いたのと同程度の高反射率を維持できるからである。

【0046】本発明の光情報記録媒体用反射層は、上記成分を含有し、残部Agであるが、更に本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加しても良い。例えば硬度向上等の特性付与を目的として、Pd、Pt等の貴金属や遷移元素（前述したものを除く）を積極的に添加しても良い。また、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等のガス成分や、溶解原料であるAg-Cu基金合金に予め含まれている不純物が含まれていても構わない。

【0047】(b) 希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基金合金（Ag-希土類元素合金）で構成されてなる反射層または半透明反射層

上記態様では、希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基金合金で構成されている。即ち、上記発明の最重要ポイントは、Ag基金合金に希土類元素の少なくとも一種（好ましくはNd及び／又はY）を0.1%以上添加すると、Agの結晶粒径成長が抑制され、記録特性の安定性に優れる結果、耐久性が向上することを明らかにしたところにある。

【0048】本発明者らの検討結果によれば、Ag-希土類元素合金薄膜では、環境試験（温度80℃、湿度90%）において、希土類元素を0.1%以上添加すれば、Agの拡散に起因する結晶粒径の増大を抑制する結晶粒径成長は抑制されることが分かった。但し、反射特性との関係を考慮するとその上限を3%（より好ましくは2%）に定めることが好ましい。Ag-希土類元素合金薄膜の反射特性を調べると、希土類元素の添加量が多いほど反射特性は低下する傾向にあるからである。尚、Agに希土類元素を0.1%以上添加したAg基金合金は、純Agに比べ、化学的安定性（特に耐酸化性）に優れていることも分かった。

【0049】この様にAgに希土類元素を添加したAg-希土類元素合金薄膜は、耐酸化性に優れると共に、構造安定性にも著しく優れるものである。特に、スパッタリング等の成膜プロセスにより作成された純Ag薄膜は、原子空孔等の多くの欠陥を含み、Agが拡散して容易に凝集する為、環境試験の条件下ではAg結晶粒径の増大が起り易くなる。これに対し、純Au薄膜の場合

は、同様に環境試験下で実施したとしてもAu結晶粒径の増大は殆ど認められず、純Ag薄膜と純Au薄膜との構造安定性には大きな差異があることが分かった。この様な結晶粒径の増大は、薄膜の熱伝導や変化、応力状態、膜強度、界面性状の変化を伴い、最終的には、媒体の記録特性の劣化につながるものである。そこで、この様なAg結晶粒径の増大を防止すべく、本発明者らが鋭意検討したところ、Ag原子に対し、より大きな原子半径を有する希土類元素を添加すれば、Agの拡散を抑制し、結晶粒径の成長を抑制し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0050】本発明に用いられる希土類元素は、3A族に属する元素、即ち、Sc、Y、ランタノイド15元素、アクチノイド15元素が挙げられるが、コストや工業的流通量などを考慮すると、特にNd、Yの使用が推奨される。上記希土類元素は、0.1%以上、好ましくは0.3%以上添加することが好ましい。それ以上添加しても、上記作用は飽和してしまうからである。これらの希土類元素は単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても構わない。

【0051】但し、反射特性を考慮すると、その上限を3.0%に定めることが好ましい。本発明では、反射特性の目標レベルの一つとして、一般的なDVDで使用される波長650nmにおいて、純Au薄膜と同程度の反射率にすることを掲げているが、希土類元素の添加量が3.0%を超えると、反射特性が著しく低下するからである。より好ましくは2.0%以下である。更に、上記範囲では、耐酸化性も純Agに比べ、良好であることから、所望の薄膜が得られることが分かった。

【0052】従って、高い反射特性及び耐食性を維持しつつ、更に、Ag結晶粒径の成長を抑制する為には、希土類元素の添加量を0.1%以上（好ましくは0.3%以上）、3.0%以下（好ましくは2.0%以下）に制御することが好ましい。

【0053】尚、特開平3-156753には、Ag-Au合金に、Yなどの遷移金属を0.3～8.0%添加した反射層を有する光記録媒体が開示されている。しかしながら、上記公報には、本発明の如くAg結晶粒径抑制という課題については全く意図しておらず、かかる観点から、Yなどの遷移金属を添加する旨の記載は全くない。実際のところ、上記公報でYと同等効果を示す元素として列挙されているTi、Ta、Zr、Re、In、Sn、Zn、Mgの各元素では、本発明の特徴である薄膜の粒成長抑制効果は殆どなく、かかる観点からも、上記公報に記載の発明と本発明とは、異なるものであることが容易に理解できる。

【0054】その他、特開平6-208732、USA 6007889には、AgにAu、Cu、Pd、Rh等の元素を添加して耐久性を改善する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法により、耐食性は改善



されるものの、Ag合金薄膜の構造の経時変化を抑制するには未だ不十分であった。

【0055】上記Ag-希土類元素合金において、更に、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5～5.0%含有するものは、耐酸化性が一層高められるので好ましい態様である。前述した通り、Agに希土類元素を添加したAg基合金薄膜は、純Agに比べ、耐酸化性が向上するが、Ag-希土類元素に上記の元素を添加したときには、合金化による反射率の低下を抑制しながら、更に耐酸化性が向上するというメリットがある。一般に、光情報記録媒体の耐酸化性は反射率の減少量で評価されるが、光情報記録に用いられる実用的なレーザー波長である780、650、405nm近傍の波長域における反射率の減少量から耐酸化性を評価したところ、これらの元素を合計で0.5%以上添加すると耐酸化性が向上するが、5%を超えると純Agに比べ、耐酸化性は低下することが明らかになった。ちなみに、レーザーの波長に関し、一世代前の規格(CD)では780nmであったが、これからの規格(DVD)では650nmとなり、更に2002年以降の次世代規格では、青色レーザー(405nm)が標準になることが予想されている。

【0056】上記元素による耐酸化性向上作用は、元素の種類によっても若干相違するが、Cu:0.5～5.0%、Au:0.5～5.0%、Pd:0.5～3.0%、Mg:0.5～3.0%、Ti:0.5～3.0%、Ta:0.5～3.0%の範囲に制御することが推奨される。このうちMg、Ti及びTaは、耐酸化性向上作用はCu、Au、Pdに比べて劣るものの、コストが安くつくというメリットがある。また、AuやPd以外の貴金属元素(Ru、Rh、Ir等)も同様に耐酸化性向上作用は見られるものの、コストが高く、実用的でない。尚、これらの元素は単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても構わない。

【0057】本発明の光情報記録媒体用反射層は、上記成分を含有し、残部Agであるが、更に本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加しても良い。例えば硬度向上等の特性付与を目的として、Pt等の貴金属や遷移元素(前述したものを除く)を積極的に添加しても良い。また、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等のガス成分や、溶解原料であるAg-Cu基合金に予め含まれている不純物が含まれていても構わない。

【0058】本発明では、上記(a)または(b)の成分組成からなるAg基合金はスパッタリング法により形成されたものであることが推奨される。本発明に用いられる元素[例えば上記(a)の態様の場合、基板等に対する密着性向上元素(Cu、Ti、Nd、W、Mo、Sn、Ge)、反射特性及び耐酸化性向上元素(Au、Ni、Y、Nd)]は、平衡状態ではAgに対する固溶限

が極めて小さい(尚、Auは全率固溶する)が、スパッタリング法により形成された薄膜では、スパッタリング法固有の気相急冷によって非平衡固溶が可能になる為、その他の薄膜形成法でAg基合金薄膜を形成した場合に比べ、上記合金元素がAgマトリックス中に均一に存在し、その結果、耐硫化性や密着性が著しく向上するからである。

【0059】また、スパッタリングの際には、スパッタリングターゲット材として、溶解・ casting法で作製したAg基合金(以下、「溶製Ag基合金ターゲット材」という)を使用することが好ましい。かかる溶製Ag基合金ターゲット材は組織的に均一であり、また、スパッタ率及び出射角度が均一な為、成分組成が均一なAg基合金薄膜(反射金属層)が安定して得られる結果、より高性能の光ディスクが製作されるからである。尚、上記溶製Ag基合金ターゲット材の酸素含有量を100ppm以下に制御すれば、膜形成速度を一定に保持し易くなり、Ag基合金薄膜の酸素量も低くなる為、当該Ag基合金薄膜の反射率及び耐食性(特に耐硫化性)を著しく高めることが可能になる。

【0060】尚、本発明の反射層は単層からなることが推奨される。光情報記録媒体用反射金属層のなかには、該金属反射層の上に無機保護層が被覆された2層タイプのもの、該金属反射層の上に異なる金属薄膜が積層された2層タイプのもの等、単層以外の構成からなる反射金属層も提案されている。このうち前者は、金属反射層(Ag合金薄膜層)の上に無機保護層を積層することにより、熱伝導率の調整と高温多湿下での耐久性確保を目指すものであり、一方、後者は、2種類の異なる金属若しくは合金を積層することにより、トレードオフの関係にある複数の要求特性を同時に満足させようというものである。ところが、いずれの場合においても、金属反射層の上に無機保護層若しくは異なる金属層等を別途形成しなければならず、製造コスト(材料コスト+成膜コスト)が増加する。これに対し、本発明の反射層は上記の如く構成されており、それ自体で充分、密着性、反射特性、耐久性(耐酸化性)等の諸特性に優れる為、敢えて2層タイプとする必要はなく、単層構造で所望の特性を発揮し得るから、製造コスト上昇の恐れもない。勿論、更なる特性の向上を目指して、前述の2層タイプにしても良く、本発明では当該態様を排除する趣旨では決していない。

【0061】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0062】

【実施例】下記実施例1～10は、上記(a)のAg-Cu系合金薄膜を中心に検討したものである。尚、これらの実施例では、島津製作所製可視紫外分光光度計(光



度計A)を使用して反射率を測定した。

#### 【0063】実施例1

本実施例では、バターニングテストにより各種Ag基合金薄膜の密着性を評価した。

【0064】まず、表1に示す種々の成分組成からなるAg二元基合金ターゲット(各種合金元素を2.0%含有)を用い、DCマグネトロンスパッタリングにより、透明ポリカーボネート樹脂基板(基板サイズ:直径50mm、厚さ1mm)上に厚さ1000Åの各種Ag二元基合金薄膜(反射薄膜層)を形成した試料を作製した。

【0065】次に、上記試料全面を、フォトリソグラフィ及びウェットエッチングにより幅10μmのストライプ形状に加工し、加工後のストライプパターンの剥離の有無を光学顕微鏡で観察することにより、密着性を評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0066】

##### 【表1】

合金系	評価結果(剥離状況)
Ag-2.0%Sn	剥離なし
Ag-2.0%Ge	剥離なし
Ag-2.0%Cu	剥離なし
Ag-2.0%Ni	剥離あり
Ag-2.0%Au	剥離あり
Ag-2.0%Y	剥離あり
Ag-2.0%Nd	剥離なし
純Ag	剥離あり
Ag-2.0%Al	剥離あり
Ag-2.0%Ga	剥離あり
Ag-2.0%In	剥離あり
Ag-2.0%Pd	剥離あり
Ag-2.0%Pt	剥離あり

【0067】表1のうちCu、Sn、Ge、Ndの各成分を含有するAg二元基合金では、基板全面にわたって剥離は一切認められず、密着性に極めて優れることが分かる。

#### 【0068】実施例2

本実施例では、ピーリングテストにより各種Ag基合金薄膜の密着性を評価した。

【0069】まず、実施例1の試料のうち密着性が良好であると認められた試料(Cuを除く)について、使用する樹脂基板の大きさを、基板サイズ:12.7×12.7mmに変化させたこと以外は実施例1と同様にして各種Ag二元基合金薄膜を形成した試料を作製した。次に、上記試料についてピーリングテストを実施し、剥離時の荷重(引張強度)を測定することにより密着性を定量的に評価した。具体的には、試料の基板側と薄膜側に夫々金属製治具を貼付けて固定し、両金属製治具について、引張試験機により引張試験を行い、薄膜と基板が界面から剥離される時点の荷重(引張強度)を測定する。尚、金属製治具の貼付固定には通常、接着剤が使用されるが、本実施例では、接着時に熱がかかることを避ける為、接着剤として、常温硬化タイプの2液性エポキ

シ樹脂を使用した。また、比較の為に、他の元素を含有するAg二元基合金薄膜についても同様に試験した。これらの結果を表2に示す。

#### 【0070】

##### 【表2】

合金系	引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> )
Ag-2.0%Sn	137.7
Ag-2.0%Ge	173.8
Ag-2.0%Nd	180.4
Ag-2.0%Cu	91.4
純Ag	19.0
Ag-2.0%Al	76.7
Ag-2.0%Mg	44.7
Ag-2.0%Ga	49.6
Ag-2.0%In	25.1

【0071】表2のうち前記実施例1より密着性良好と認められたAg二元基合金は、いずれも引張強度が90kgf/cm<sup>2</sup>以上と極めて高い密着性を示している。これに対し、他のAg二元基合金では、いずれも引張強度が低く、密着性に劣っていた。

【0072】これらの結果より、Ag-Cu基、Ag-Sn基、Ag-Ge基、Ag-Nd基の各合金基は密着性に極めて優れることが確認された。

#### 【0073】実施例3

本実施例では、Ag-Cu二元基合金薄膜の基板等に対する密着性について、Cu添加量を種々変化させて調べた。

【0074】具体的には、Ag-Cu二元基合金ターゲットを用い、実施例1と同様にしてAg-Cu二元基合金薄膜を形成した試料を作成した後、実施例2と同様にしてピーリングテストを実施し、密着性を定量的に評価した。これらの結果を図4に示す。

【0075】図4より、Ag-Cu二元基合金では、Cu添加量の増加に伴い、基板等に対する密着強度(剥離する際に引張強度)は増加する傾向にあることが分かる。

#### 【0076】実施例4

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜の反射率、及び高温高湿試験前後の反射率変化量を調べた。

【0077】まず、表3に示す各種Ag二元基合金ターゲット(合金元素を2.0%含有)を用い、実施例1と同様の方法により種々のAg二元基合金薄膜(反射薄膜層)を形成した試料を作製した後、測定波長:800~200nmの範囲における反射率(分光反射率)を測定した。表3に、各種Ag基合金薄膜における、波長800nmの反射率及び波長390nmの反射率を併記する。

#### 【0078】

##### 【表3】

合金系	反射率(%)	
	測定波長: $\lambda=800\text{nm}$	測定波長: $\lambda=390\text{nm}$
Ag-2.0%Sn	96.6	92.7
Ag-2.0%Ge	92.0	82.8
Ag-2.0%Cu	98.6	77.9
Ag-2.0%Au	99.7	92.3
Ag-2.0%Y	98.8	84.2
Ag-2.0%Nd	97.5	85.9
純Ag	98.3	88.3
Ag-2.0%Al	96.4	71.4
Ag-2.0%Ga	94.9	97.6
Ag-2.0%In	94.7	95.3
Ag-2.0%Pd	95.7	86.9
Ag-2.0%Pt	92.8	81.3

【0079】表3より、Sn、Ge、Cu、Au、Y及びNdを夫々2.0%含有するAg二元基合金はいずれも波長800nmで90%以上、波長390nmで70%以上の高い反射率を示し、これ以外の他のAg二元基合金と同程度の優れた反射率を有することが分かった。このうちSn、Cu、Au、Y、Ndの各元素を添加したAg二元基合金は、特に初期反射率（スパッタリングで成膜した直後の薄膜の反射率）が高かった。

【0080】次に上記試料を用い、環境加速（負荷）試験として高温高湿試験（温度80℃、湿度90%RHにて48時間実施）を行い、反射薄膜層の耐食性（耐酸化性）を評価した。具体的には、高温高湿試験終了後の各試料について反射薄膜層の反射率（分光反射率）を測定し、試験前後の反射率の差（即ち、試験終了後の反射率の減少量）を算出することにより耐食性（耐酸化性）を評価した。表4に、各種Ag基合金薄膜を高温高湿試験に付したときの、波長800nmの反射率変化量及び波長390nmの反射率変化量を示す。

【0081】

【表4】

合金系	反射率変化( $\Delta\%$ )	
	測定波長: $\lambda=800\text{nm}$	測定波長: $\lambda=390\text{nm}$
Ag-2.0%Sn	-5.8	-15.0
Ag-2.0%Ge	-16.1	-5.3
Ag-2.0%Cu	-0.4	-6.7
Ag-2.0%Au	-0.7	-2.6
Ag-2.0%Y	+1.5	+5.0
Ag-2.0%Nd	+2.1	+8.7
純Ag	-1.0	-9.6
Ag-2.0%Al	-3.7	-15.7
Ag-2.0%Ga	-16.1	-5.3
Ag-2.0%In	-11.2	-8.9
Ag-2.0%Pd	-0.7	-2.4
Ag-2.0%Pt	-0.9	-1.3

【0082】実験に供した試料のうち、特にCu、Au、Y、Ndの各元素を含有するAg基合金は反射率の減少量が少なく、耐食性（耐酸化性）に極めて優れることが分かる。

【0083】尚、上記表3及び表4の結果を勘案すると、高反射率及び高耐食性（高耐酸化性）の確保という

観点からすれば、特に、Ag-Cu基、Ag-Au基、Ag-Y基、Ag-Nd基各合金薄膜の使用が好ましいことが分かる。

【0084】実施例5

本実施例では、Ag-Cuの二元基合金薄膜において、Cuの添加量を種々変化させたときの初期反射率及び高温高湿試験前後の反射率変化量を調べた。

【0085】詳細には、上記合金薄膜について、合金元素の添加量を変化させつつ、測定波長800~200nmの範囲における反射率（分光反射率）を測定した。反射率は反射薄膜層側から測定した。図5に、合金添加量と波長700nmにおける初期反射率の関係を示す。

【0086】その結果、Ag-Cu基合金においては、Cuの添加に伴い、初期反射率は徐々に増加し、1%付近で最大となり、その後、反射率は低下し始め、Cu添加量が3%を超えると、純Agに比べ、反射率は低くなった。

【0087】次に上記試料について、実施例4と同様の方法により反射薄膜層の耐食性（耐酸化性）を評価し、耐食性と合金元素添加量の関係を調べた。図6に、高温高湿試験前後のAg-Cu基合金薄膜について、波長700nm及び390nmの反射率と合金元素添加量との関係を示す。

【0088】図6より、いずれのAg基合金についても純Agに比べ、反射率減少量が小さく、合金化により耐食性（耐酸化性）が向上することが分かる。

【0089】詳細にはAg-Cu基合金では、波長700nmの反射率減少量はCuの添加に伴って小さくなり、3%付近で耐食性（耐酸化性）向上効果は飽和してしまう。また、波長390nmの反射率減少量は、Cu添加に伴って小さくなるが、更に添加すると反射率減少量は逆に大きくなり、添加量が3%以内であれば純Agに比べ耐酸化性は向上するのに対し、5%を超えると、純Agに比べ、耐酸化性は低下することが分かった。

【0090】従って、高い反射率と耐酸化性の両特性を具備させる為には、Ag-Cu基合金ではCu:0.5~5%の範囲に制御することが好ましいことが分かる。

【0091】実施例6

本実施例では、Ag-Cu-Au基合金中のCu含有量及びAu含有量を種々変化させたときにおける、初期反射率及び耐食性（耐酸化性）を調べた。

【0092】具体的には、実施例1と同様の方法により、Ag-1.0%Cu-x%Auの三元基合金薄膜及びAg-1.0%Au-x%Cuの三元基合金薄膜（xは添加量）を形成した試料を作製し、実施例4と同様の方法により各種合金薄膜と初期反射率との関係を調べた。図7に、xの添加量と波長700nmの初期反射率との関係を示す。

【0093】図7より、Ag-1.0%Cu-x%Auの三元基合金では、Ag-Au二元基合金の場合と同

様、Au添加による反射率向上効果が認められた。詳細には、Auの添加に伴い当該合金の反射率は徐々に増加し、1%付近で反射率は最大となり、更に添加すると反射率は減少する傾向にあるが、Auを概ね5%まで添加しても98%以上の極めて高い反射率が確保されていた。一方、Ag-1.0%Au-x%Cuの三元基合金では、Cuの添加に伴いAg合金の反射率は減少傾向にあるが、Cuを約5%添加したとしても95%以上の高い反射率が確保されていた。

【0094】次に、上記試料について、実施例4と同様の方法により反射層薄膜の耐食性（耐酸化性）を評価した。図8に、高温高湿試験前後の波長700nmにおける反射率変化量と、Au若しくはCuの添加量との関係を示す。

【0095】その結果、いずれの三元基合金においても、純Ag及びAg-Cu/Ag-Auの二元基合金に比べ反射率減少量が小さく、合金化により耐食性（耐酸化性）は向上することが分かった。

#### 【0096】実施例7

本実施例では、Ag-Cu-Au基合金中のAu含有量を種々変化させたときにおける、初期反射率及び耐食性を調べた。

【0097】具体的には、実施例1と同様の方法により、Ag-0.8%Cu-x%Auの三元基合金薄膜（xは添加量）を形成した試料を作製し、実施例4と同様の方法により各種合金薄膜と初期反射率との関係を調べた。図9に、xの添加量と波長800nmの初期反射率との関係を示す。

【0098】図9より、上記三元基合金では、Auの添加量を0~1%の範囲で変化させても95%以上の非常に高い反射率を有している。

【0099】次に、上記試料について、塩化ナトリウム水溶液浸漬試験（電解質：5%NaCl水溶液、温度：室温）を実施し、反射層薄膜の耐食性を評価した。図10に、塩化ナトリウム水溶液浸漬12時間前後の波長800nmにおける反射率変化量と、Au添加量との関係を示す。

【0100】図10より、純Ag及びAg-Cu合金（Au含有量が0の合金）では反射率減少量が大いなのに対し、Auを添加したAg-Cu-Au基合金では反射率減少量は非常に小さく、耐食性に極めて優れていることが分かる。詳細には、Auを0.2%以上添加すると反射率減少量は殆ど見られなかった。

#### 【0101】実施例8

本実施例では、Ag-0.8%Cu-1.0%Au基合金に第四成分を添加した四元基合金薄膜の初期反射率、耐食性（耐酸化性）及び基板等に対する密着性を調べた。

【0102】具体的には、実施例1と同様の方法により、図11に示す各種Ag四元基合金薄膜（第四成分と

して、Nd、Sn、Geの各元素を0~5%の範囲で変化させて添加したもの）を形成した試料を作製し、各種合金薄膜と初期反射率との関係を調べた。図11に、第四成分の添加量と波長700nmの初期反射率との関係を示す。

【0103】図11より、いずれの合金においても、第四成分の添加により反射率は徐々に低下する傾向が見られるが、当該第四成分を5%添加した場合であっても85%以上の高い反射率を維持することができた。従って、第四成分として上記元素の添加は有用であることが分かる。尚、第四成分がSnの場合、反射率低下は最も小さく、次いで、Nd、Geの順序であった。

【0104】次に、上記試料について、実施例4と同様の方法により反射層薄膜の耐食性（耐酸化性）を評価した。図12に、高温高湿試験前後の波長700nmにおける反射率変化量と、第四成分の添加量との関係を示す。

【0105】図12より、上記第四元素を本発明の好ましい範囲で添加した合金では、反射率減少量は変化しないか非常に小さく、良好な耐酸化性を有することが分かった。

#### 【0106】実施例9

本実施例では、バターニングテストによりAg四元基合金薄膜の密着性を評価した。

【0107】具体的には実施例1と同様の方法により、表5に示す各種Ag四元基合金薄膜を形成した試料を作製した後、実施例1と同様の方法により、バターニングテストによる密着性試験を実施した。表5に、上記Ag四元基合金薄膜に対するストライプパターンでの剥離状況を併記する。

#### 【0108】

【表5】

合金系	評価結果(剥離状況)
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Nd	剥離なし
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Sn	剥離なし
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ge	剥離なし
純Ag	剥離あり
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ni	剥離あり
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Y	剥離あり
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Al	剥離あり
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ga	剥離あり
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%In	剥離あり
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Pd	剥離あり
Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Pt	剥離あり

【0109】表より、Sn、Ge、Ndの各元素を添加したAg基合金薄膜では、基板全面にわたって剥離は一切認められず、密着性に極めて優れていることが分かる。

#### 【0110】実施例10

本実施例では、ピーリングテストによりAg四元基合金薄膜の密着性を評価した。



【0111】具体的には実施例1と同様の方法により、図13に示す各種Ag-0.8%Cu-1.0%Au-Xの四元基合金薄膜(Xは、Sn、Ge、Ndの各元素)を形成した試料を作製した後、実施例2と同様の方法によりピーリングテストを実施し、密着性を定量的に評価した。その結果を図13に示す。

【0112】図13より、第四元素の添加に伴いAg基合金の密着強度(剥離する際の引張強度)は増加し、Ag-Cu-Au三元基合金及び純Agに比べ、密着性が向上することが分かった。

【0113】以下の実施例11~15は、上記(b)のAg-希土類元素合金薄膜を中心に検討したものである。尚、これらの実施例では、Neoark製Model 810改造機(光度計B)を使用して反射率を測定した。

#### 【0114】実施例11

本実施例では、環境試験前後の結晶粒径の変化を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

【0115】観察試料としては、DCマグネトロンスパッタリングを用い、透明ポリカーボネート樹脂基板(基板サイズ:直径50mm、厚さ1mm)上に厚さ1500Åの各種薄膜(反射薄膜層)、即ち、純Ag、純Au、Ag-0.9%Cu-1.0%Au、Ag-0.5%Nd、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auの各合金薄膜を形成した試料を用いた。尚、環境試験の条件は温度80℃、湿度90%、保持時間48時間とした。これらの結果を夫々、図14~23に示す。このうち、図14は純Agにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図15は純Agにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図16は純Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図17は純Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図18はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図19はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図20はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図21はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図22はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図23はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【0116】図より、純Au薄膜では環境試験前後で結晶粒径の変化が殆ど見られない(図16及び17)のに対し、純Ag薄膜(図14及び15)及びAg-0.9%Cu-1.0%Au薄膜(図18及び19)では、約5倍程度まで結晶粒径が大きく成長していることが分かる。これに対し、Agに希土類元素を添加したAg-0.5%Nd薄膜(図20及び21)及びAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Au薄膜(図22及び

23)では、試験の前後で結晶粒径の変化は殆どなく、希土類元素の添加によりAg基合金薄膜の粒成長が著しく抑制されることが分かる。

#### 【0117】実施例12

本実施例では、環境試験時間と結晶粒径の相関関係について調べた。

【0118】実施例11と同様にして図24に示す種々の試料を作製し、結晶粒径をTEM像により算出した。その結果を図24に示す。

10 【0119】種々のAg合金のうち、希土類元素を添加したAg-1%Nd及びAg-1%Yは、いずれも保持時間が増加しても、結晶粒径の変化が殆どないのに対し、希土類元素以外の元素を添加したAg合金では、保持時間が増加するにつれ、結晶粒径が著しく増加した。純Agにおいても、保持時間の増加に伴い、結晶粒径は増加するが、特に、AgにAu、Cu、In、Zn、Snを添加したときには、純Agに比べ、結晶粒径が著しく増加している。但し、これらの元素にNdを添加すると(例えばAg-1%Nd-1%Cu-1%Au合

20 金)、結晶粒径の変化は殆ど見られないことから、希土類元素による粒径増大抑制効果は極めて大きいことが分かる。

#### 【0120】実施例13

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜における元素添加量と環境試験前後の結晶粒径との相関関係について調べた。

【0121】実施例11と同様にして図25に示す種々の試料を作製し、結晶粒径をTEM像により算出した。その結果を図25に示す。

30 【0122】図より、他の元素に比べ、希土類元素(Nd、Y)は結晶粒径増大抑制作用が顕著に見られる。このような作用は、いずれも0.1%の添加により発揮されるが、それ以上添加しても、当該作用は飽和してしまうことが分かる。

#### 【0123】実施例14

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜における元素添加量と初期反射率との相関関係を調べた。

【0124】実施例11と同様の方法により種々のAg二元基合金薄膜(反射薄膜層)を形成した試料を作製した後、測定波長650nmの範囲における反射率(分光反射率)を測定した。その結果を図26に示す。

【0125】図より、Au及びCuを添加しても、反射率の低下は殆ど見られないのに対し、その他の元素では、添加量に比例して反射率が低下した。尚、初期反射率は、現状、DVDなどに使用されている純Au(初期反射率85.8%)と同程度であることが基準とされるが、かかる観点からすれば、希土類元素の添加量は3.0%以下、Ti、Mg、Taの各添加量は2.0%以下に制御することが推奨される。

50 【0126】実施例15

本実施例では、種々の組成のAg-Nd基合金薄膜における耐食性を評価した。耐食性（耐酸化性）は、高温高湿試験（温度80℃、湿度90%、保持時間48時間）前後の反射率の低下量を調べて評価した。具体的には、高温高湿試験終了後の各試料について反射薄膜層の反射率（波長650nm）を測定し、試験前後の反射率の差（即ち、試験終了後の反射率の減少量）を算出すること＊

	初期反射率 (%)	高温高湿試験後の 反射率(%)	反射率差 (%)
純Au	85.8	85.1	-0.7
純Ag	90.5	83.5	-7.0
Ag-1%Nd	89.0	87.1	-1.9
Ag-1%Y	89.5	87.4	-2.1
Ag-1%Nd-1%Au	88.8	87.7	-1.1
Ag-1%Nd-1%Cu	88.6	87.4	-1.2
Ag-1%Nd-1%Pd	86.7	85.5	-1.2
Ag-1%Nd-1%Mg	86.2	84.4	-1.8
Ag-1%Nd-1%Ti	86.4	84.8	-1.6
Ag-1%Nd-1%Ta	86.1	84.5	-1.6

【0128】純Agの場合、反射率低下量は-7.0%と大きく低下し、耐食性に劣っているが、AgにNd及びYを添加した合金では、反射率低下量は約-2.0%となり、耐食性は改善されている。更に、Ag-Nd

【0129】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体用反射層は上記の様に構成されているので、高反射率を有することは勿論のこと、ディスク基板（ポリカーボネート基板等）及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性に優れているか、Agの拡散に起因する結晶粒径の増大が抑制されるため、光情報記録媒体（読み型、追記型、および書換え型の各光ディスク）の性能や信頼性を格段に高めることができた。また、本発明のスパッタリングターゲットは、上記光情報記録媒体用反射層をスパッタリングにより形成するとき好適に使用され、形成される反射薄膜層の成分組成が安定しやすくなるというメリットの他、密着性、構造安定性、反射特性、耐食性（特に耐酸化性）等の諸特性にも優れた反射薄膜層が効率よく得られるというメリットも奏する。本発明の光情報記録媒体は、特に光磁気記録媒体を除く光情報記録媒体に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、読み専用光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図2】図2は、追記型光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図3】図3は、書換え型光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図4】図4は、実施例3のAg基合金反射薄膜層について、合金元素添加量と剥離荷重の関係を示すグラフである。

＊により耐食性（耐酸化性）を評価した。これらの結果を表6に示す。参考までに、純Au及び純Agの耐食性を併記すると共に、Ndの代わりにYを添加したAg-Y合金薄膜における耐食性も併記した。

【0127】

【表6】

【図5】図5は、実施例5のAg基合金反射薄膜層について、合金元素添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

20 【図6】図6は、実施例5のAg基合金反射薄膜層について、Cu添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例6のAg三元基合金反射薄膜層について、第三成分の添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例6のAg三元基合金反射薄膜層について、第三成分の添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

30 【図9】図9は、実施例7のAg-Cu-Au合金反射薄膜層について、Auの添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

【図10】図10は、実施例7のAg-Cu-Au合金反射薄膜層について、Auの添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

【図11】図11は、実施例8のAg四元基合金反射薄膜層について、第四成分の添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

40 【図12】図12は、実施例8のAg四元基合金反射薄膜層について、第四成分の添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

【図13】図13は、実施例10のAg四元基合金反射薄膜層について、第四成分の添加量と引張強度の関係を示すグラフである。

【図14】図14は、純Agにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

【図15】図15は、純Agにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【図16】図16は、純Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

50 【図17】図17は、純Auにおける高温高湿試験後の

粒径を示す写真である。

【図18】図18は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

【図19】図19は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【図20】図20は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

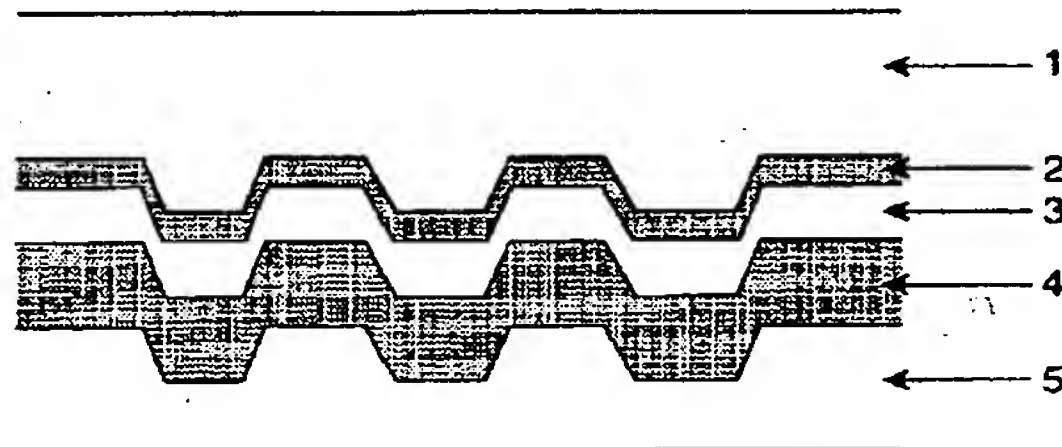
【図21】図21は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【図22】図22は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

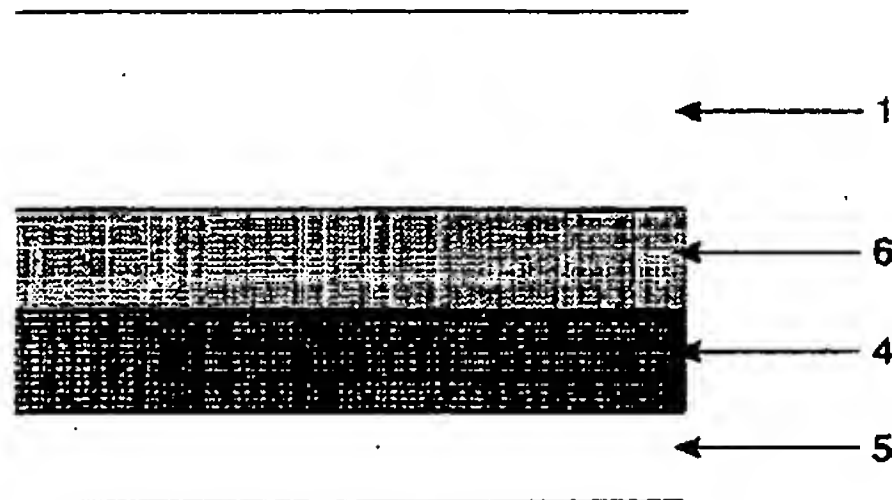
【図23】図23は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

\*

【図1】



【図3】



\*【図24】図24は、各種Ag合金薄膜における環境試験時間と結晶粒径の関係を示すグラフである。

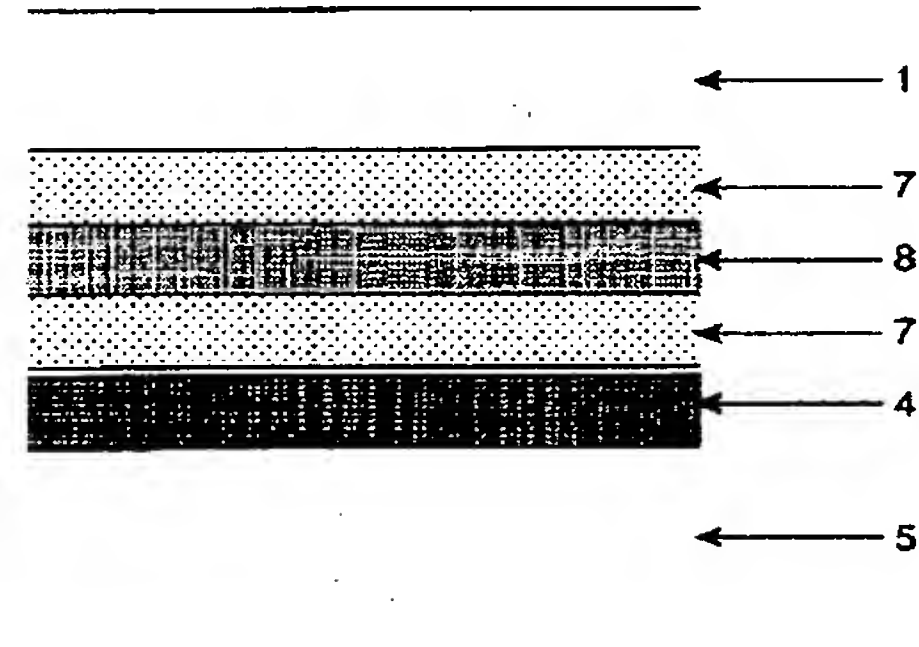
【図25】図25は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と結晶粒径の関係を示すグラフである。

【図26】図26は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

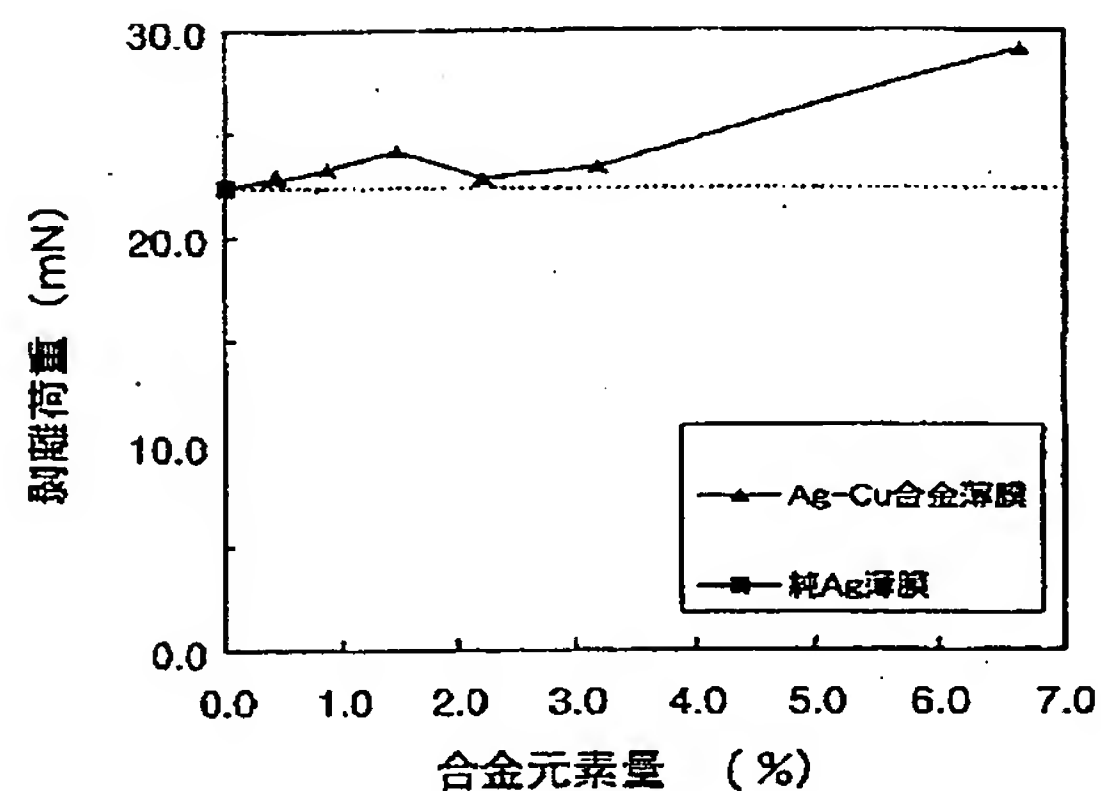
【符号の説明】

- 1 ポリカーボネート基体
- 2 半透明反射層
- 3 接着層
- 4 反射層
- 5 UV硬化樹脂保護層
- 6 有機色素層
- 7 誘電体層
- 8 記録層

【図2】

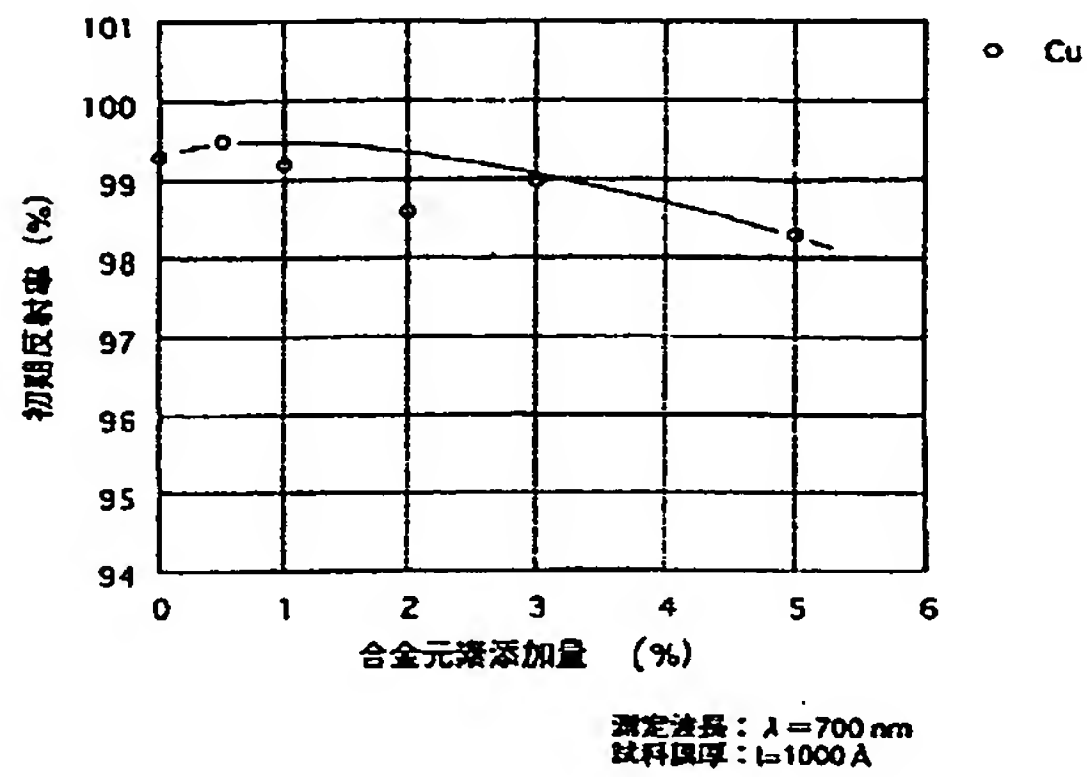


【図4】

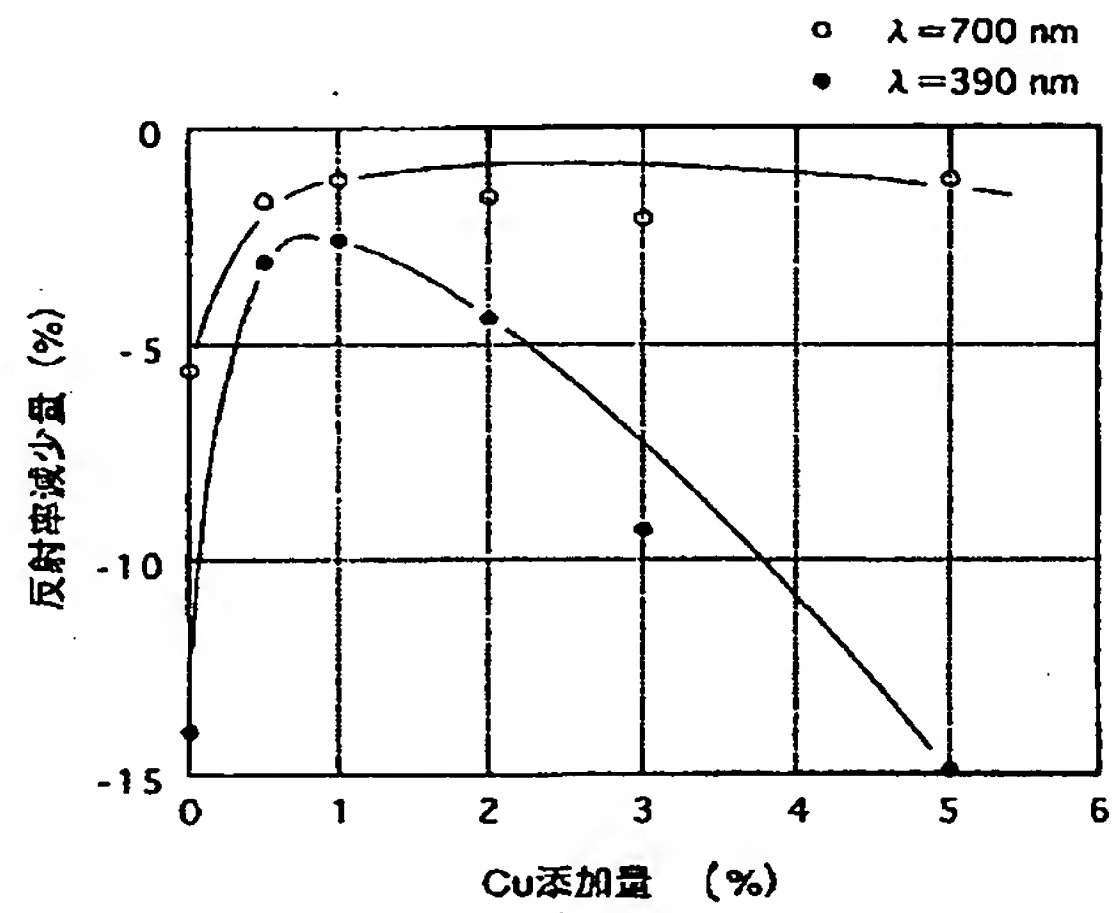




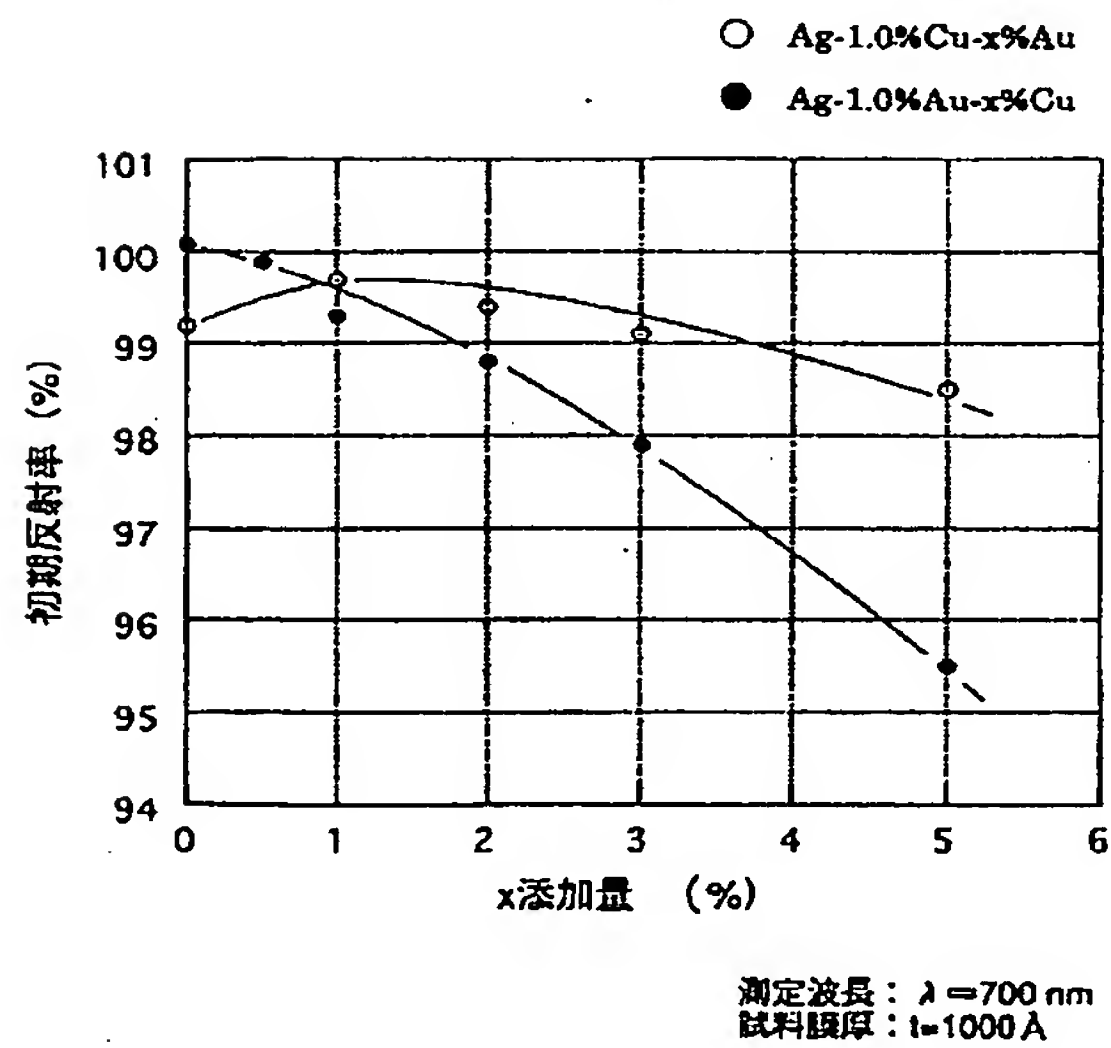
【図5】



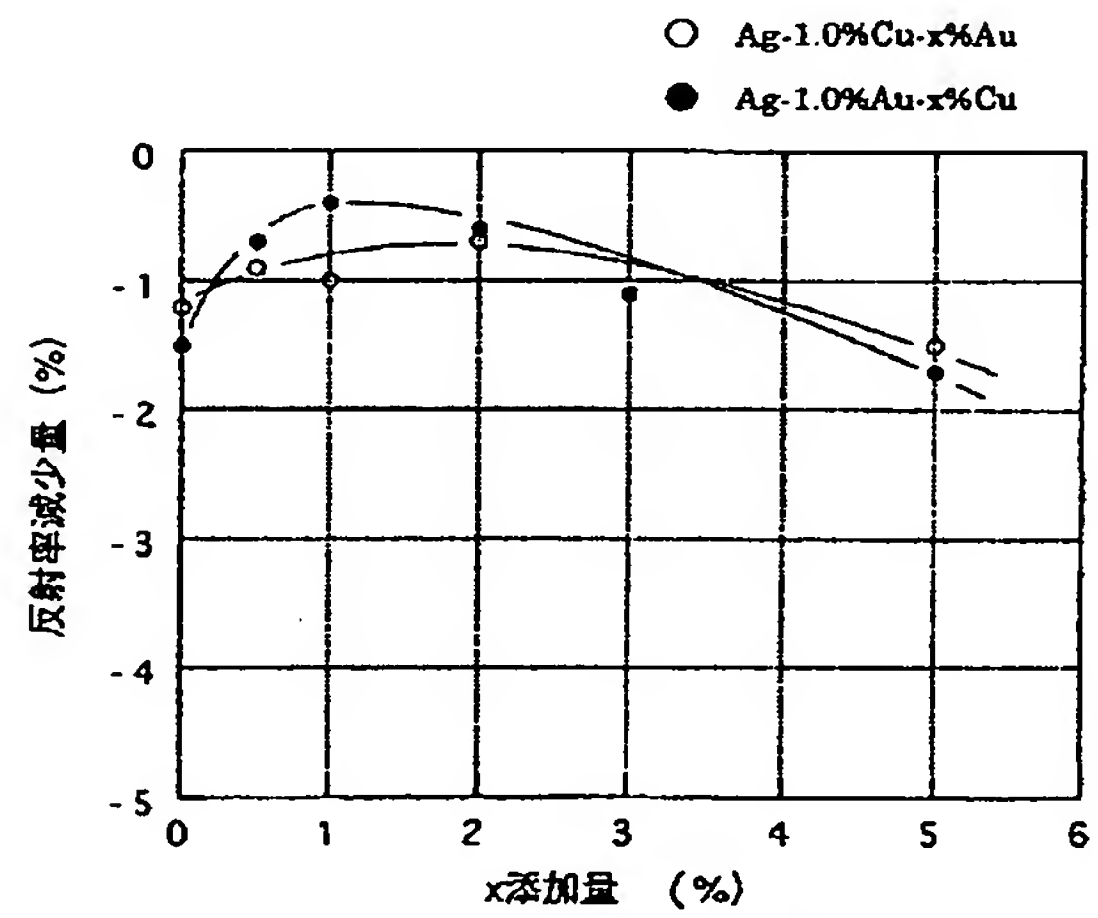
【図6】



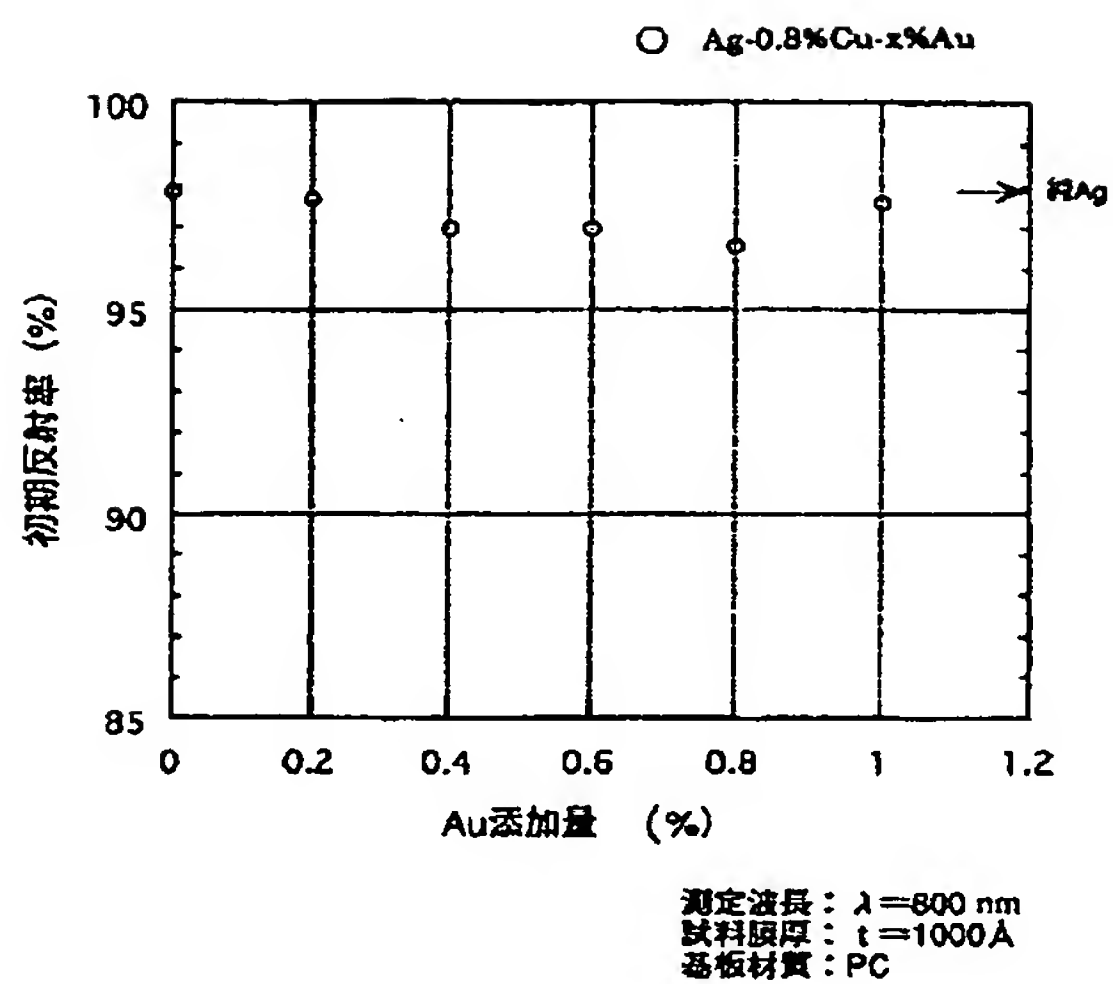
【図7】



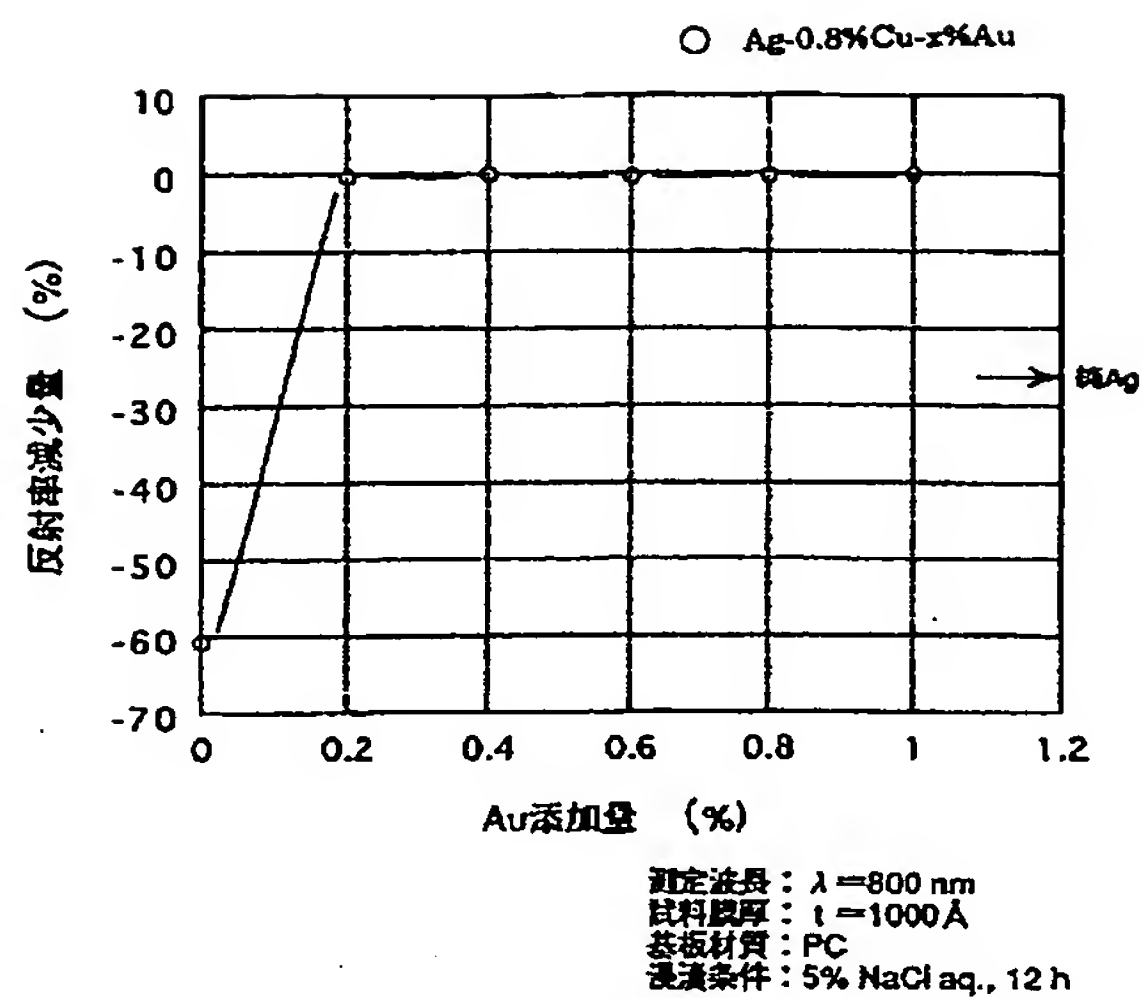
【図8】



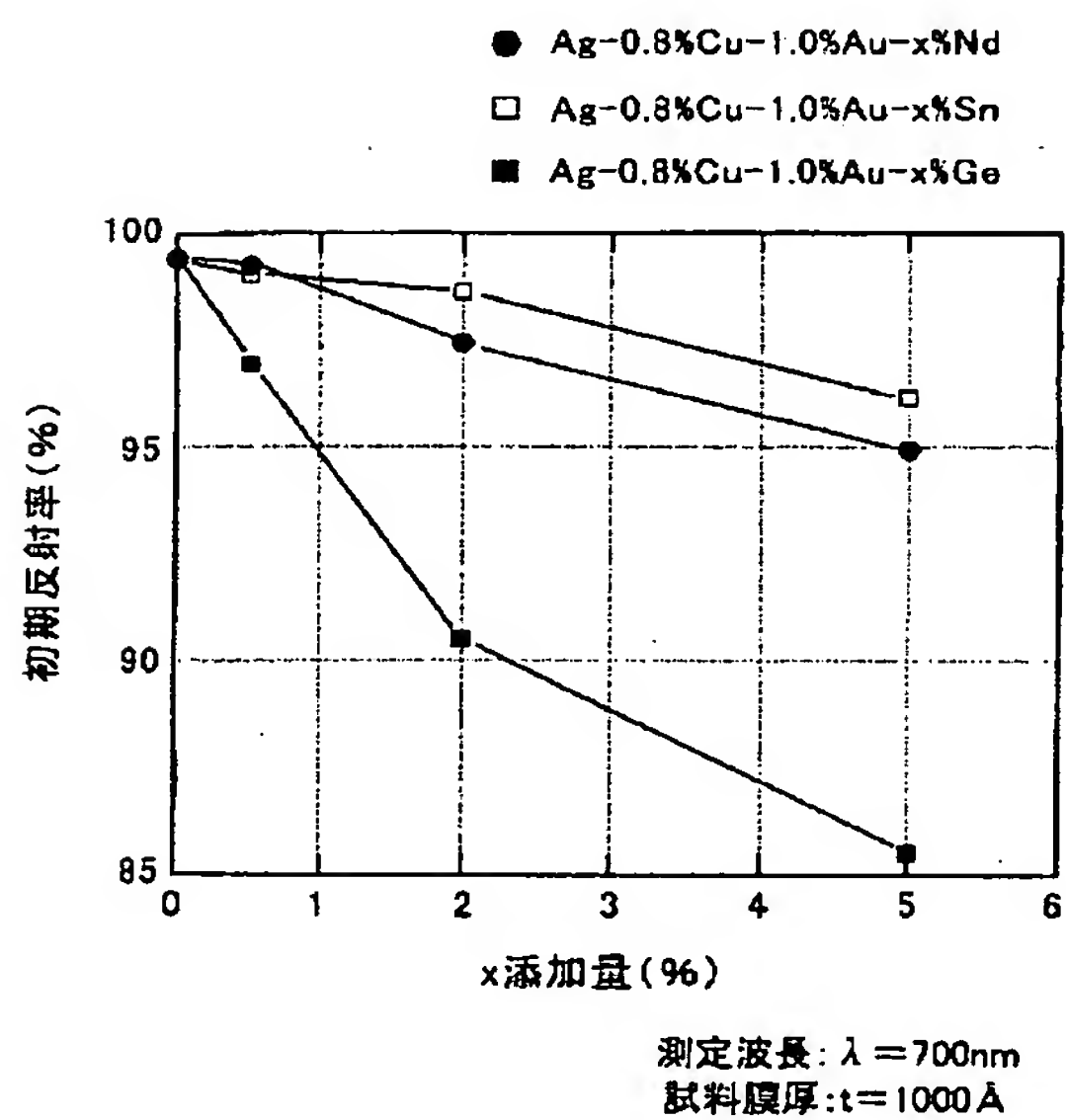
【図9】



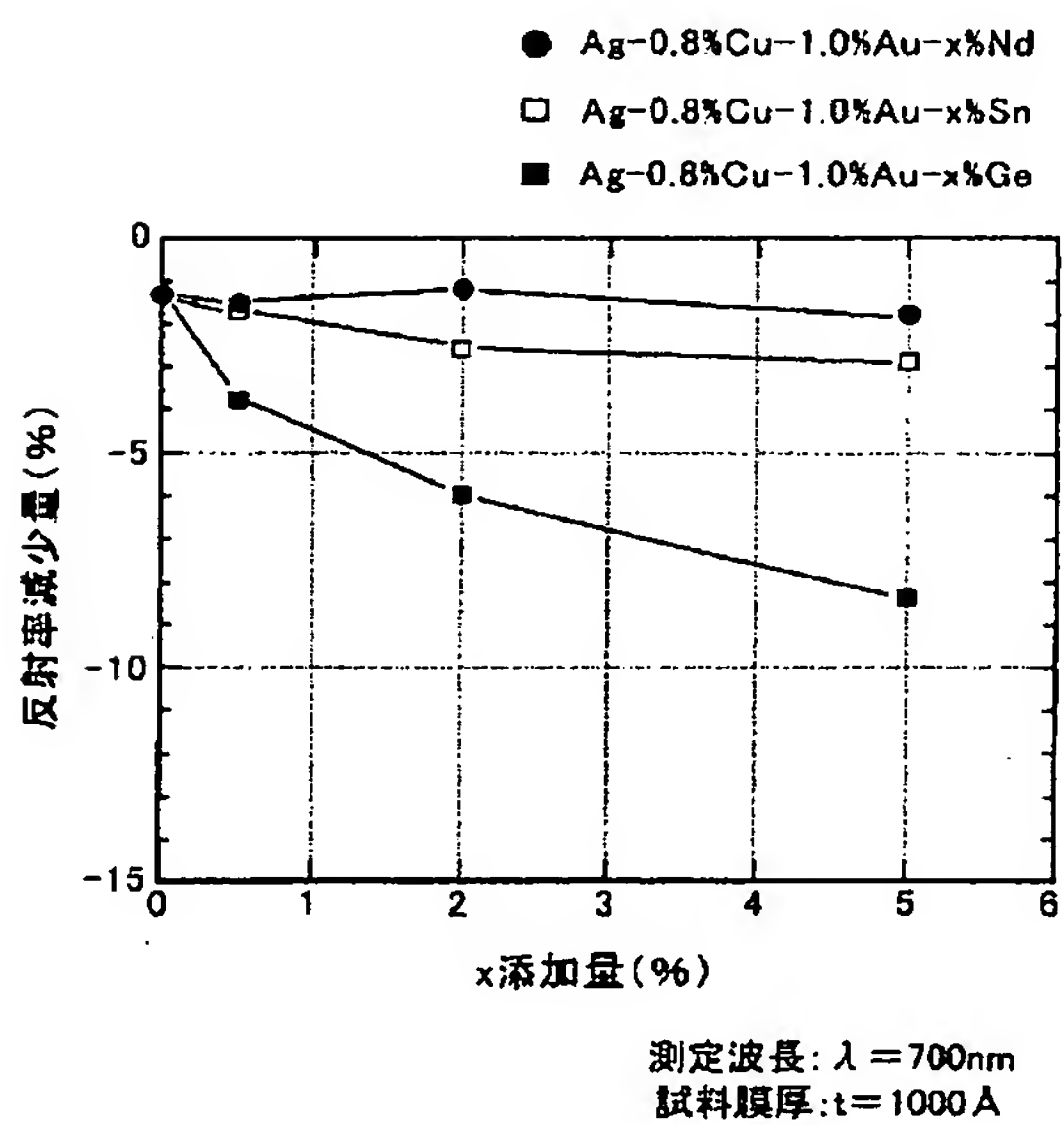
【図10】



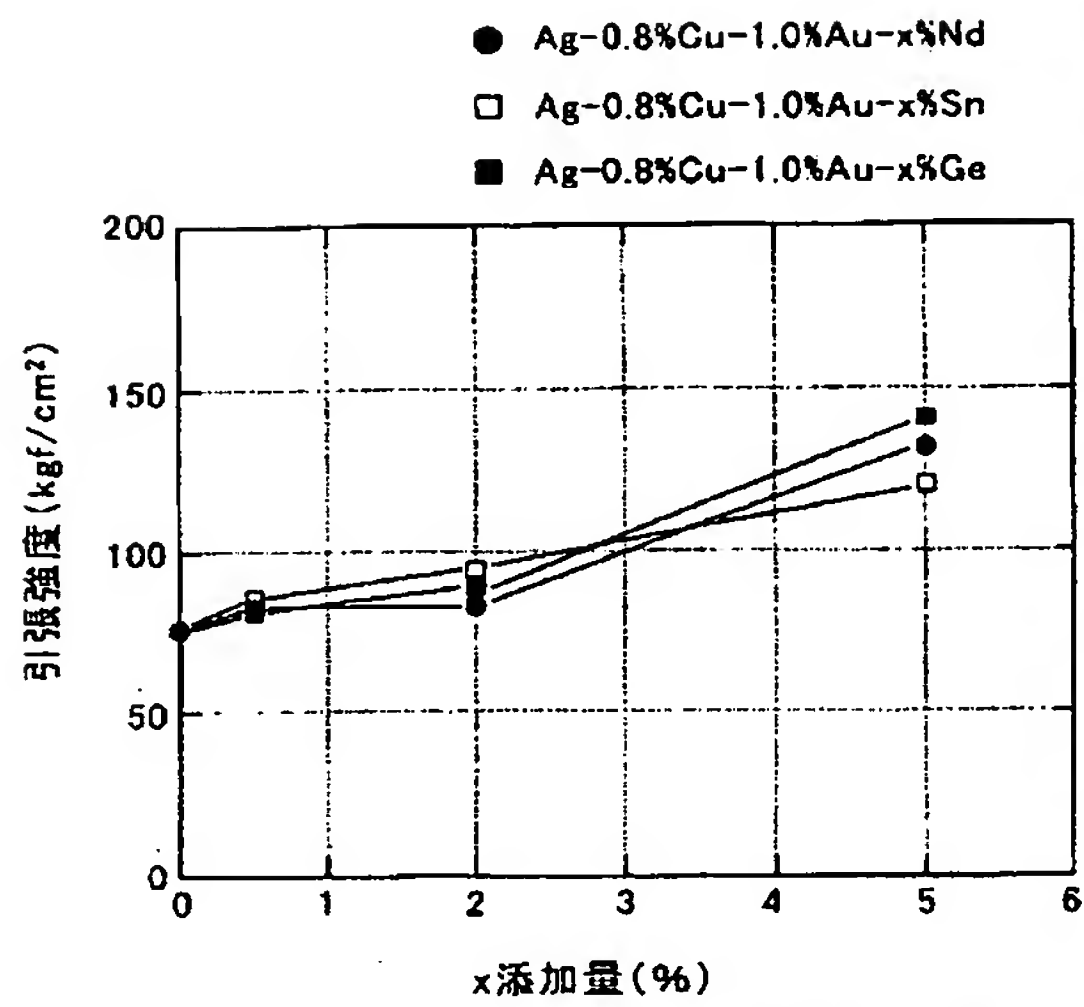
【図11】



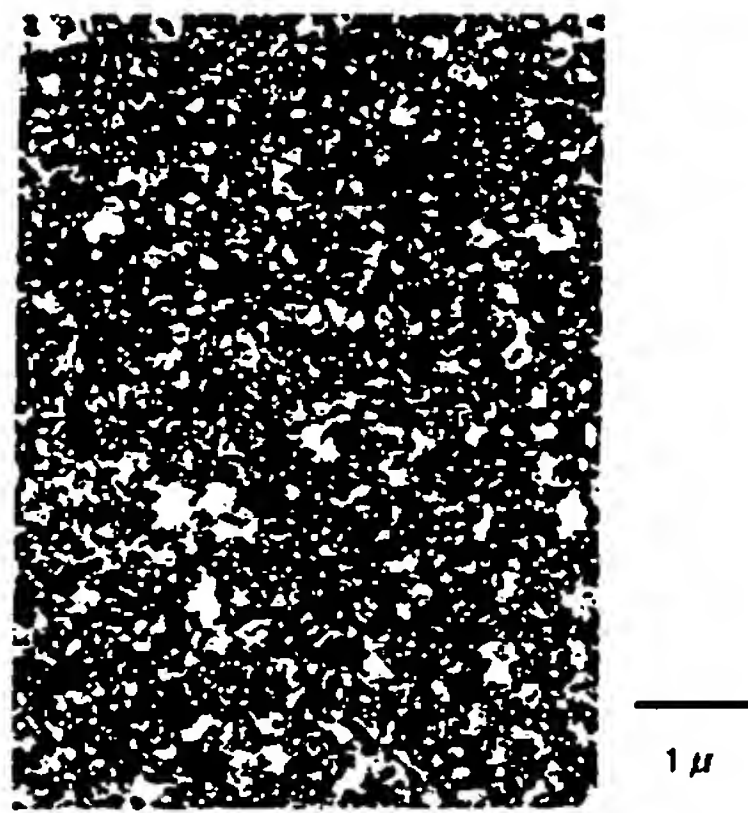
【図12】



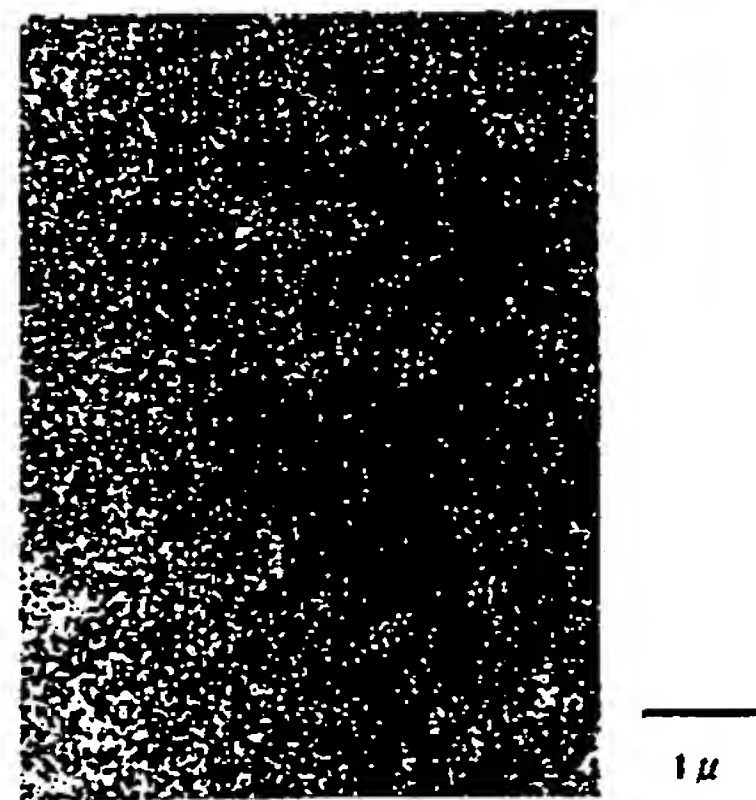
【図13】

試料膜厚:  $t=1000 \text{ \AA}$ 

【図14】



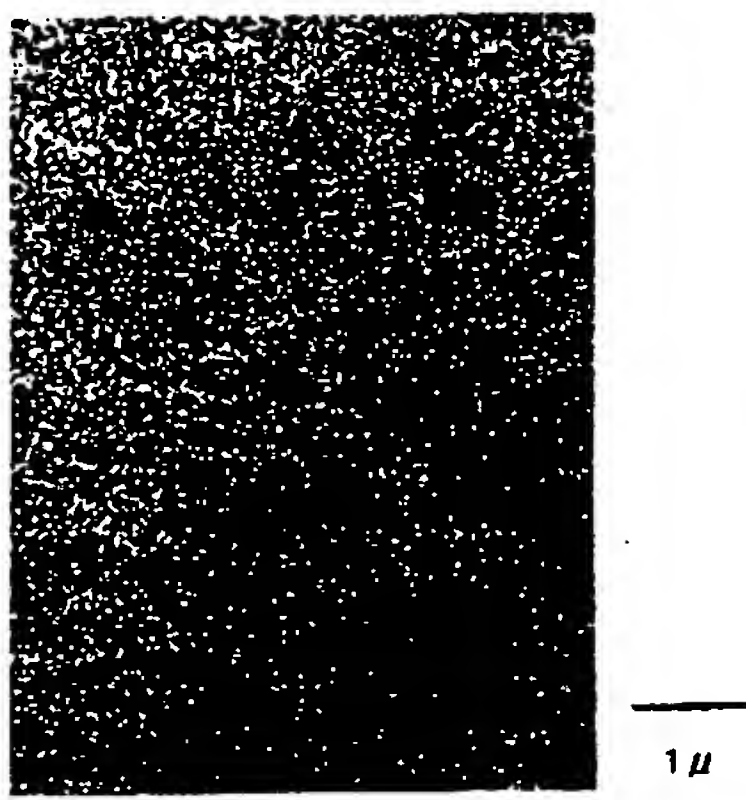
【図17】



【図15】



【図16】

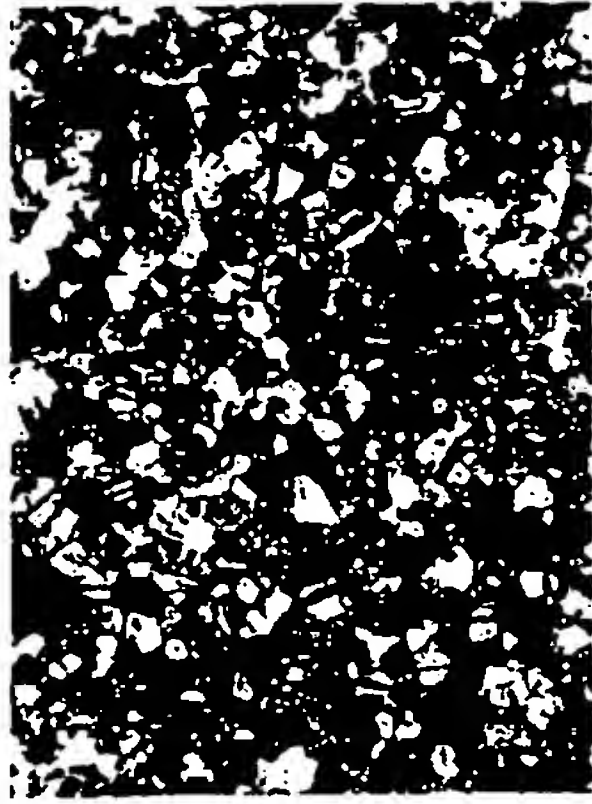


【図18】





【図19】



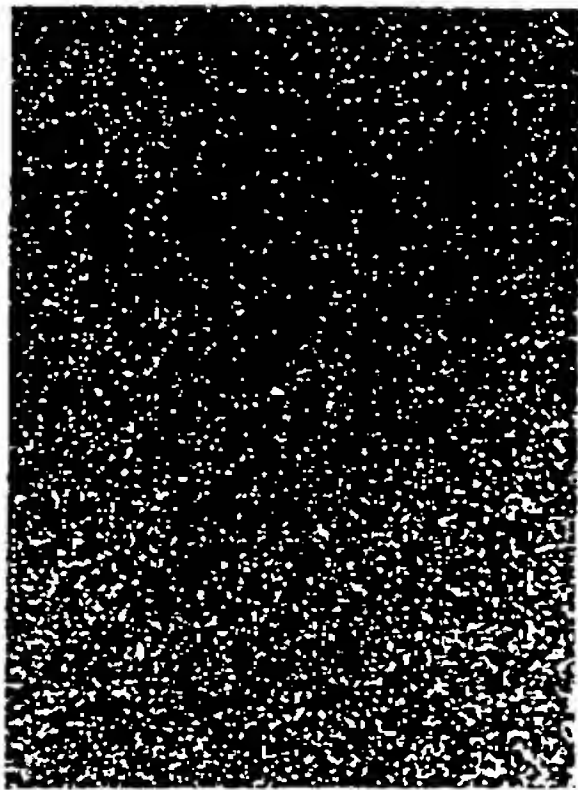
【図20】



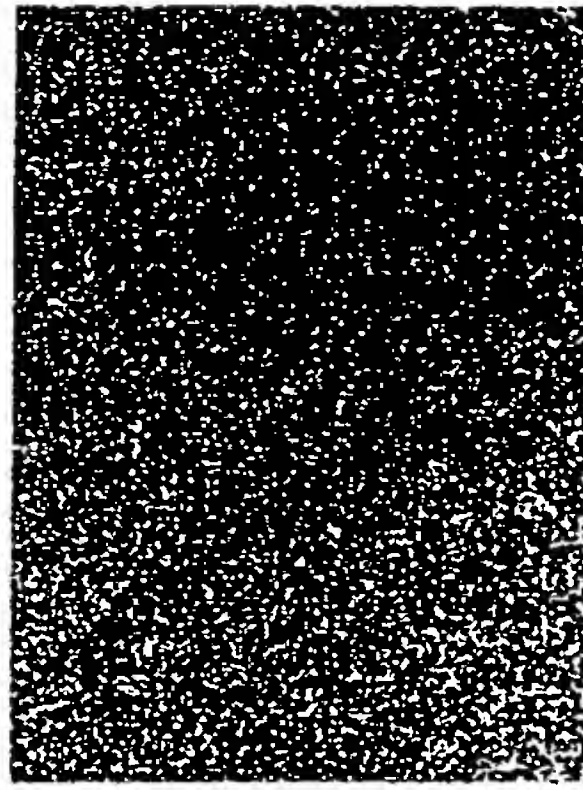
【図21】



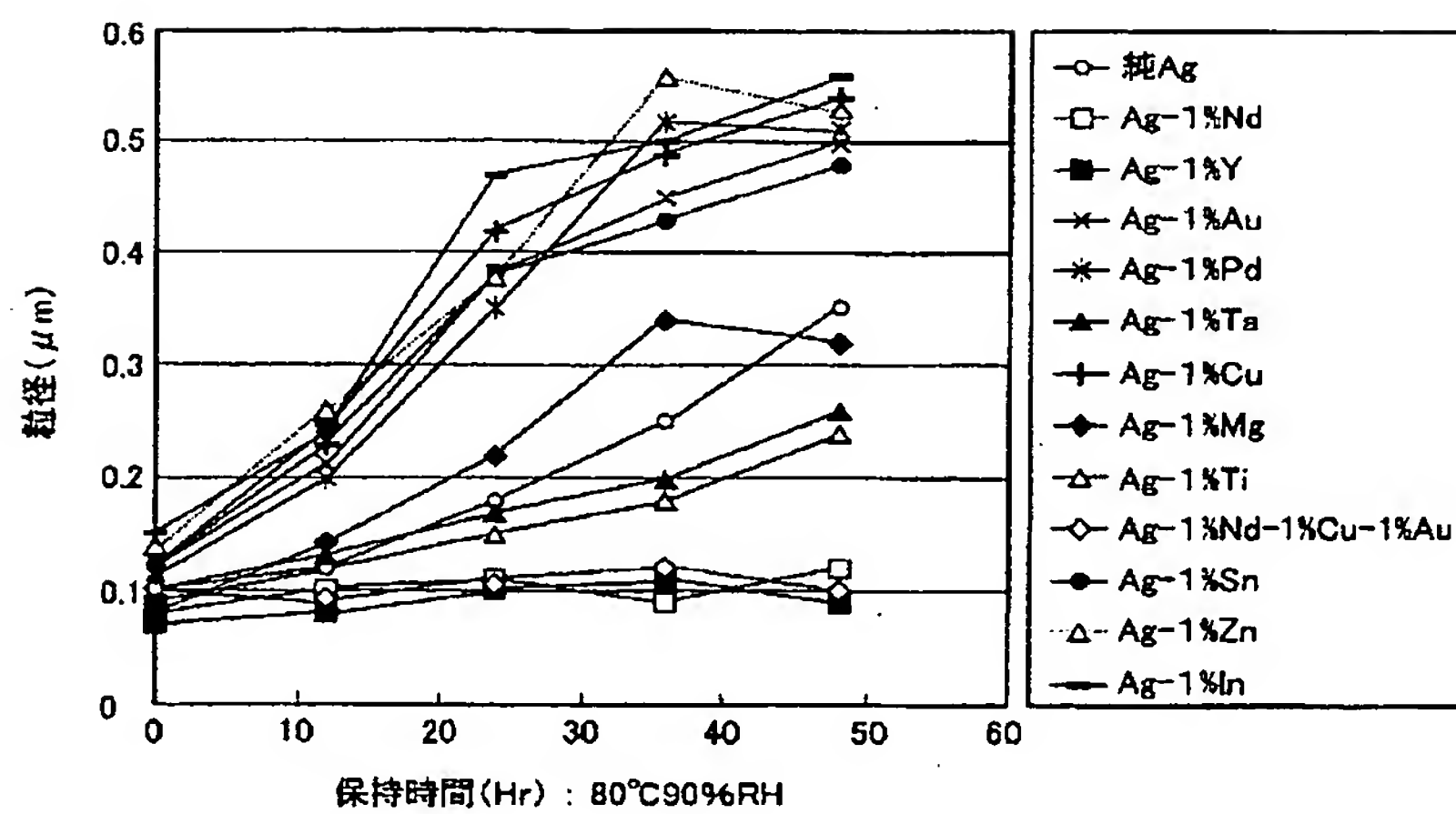
【図22】



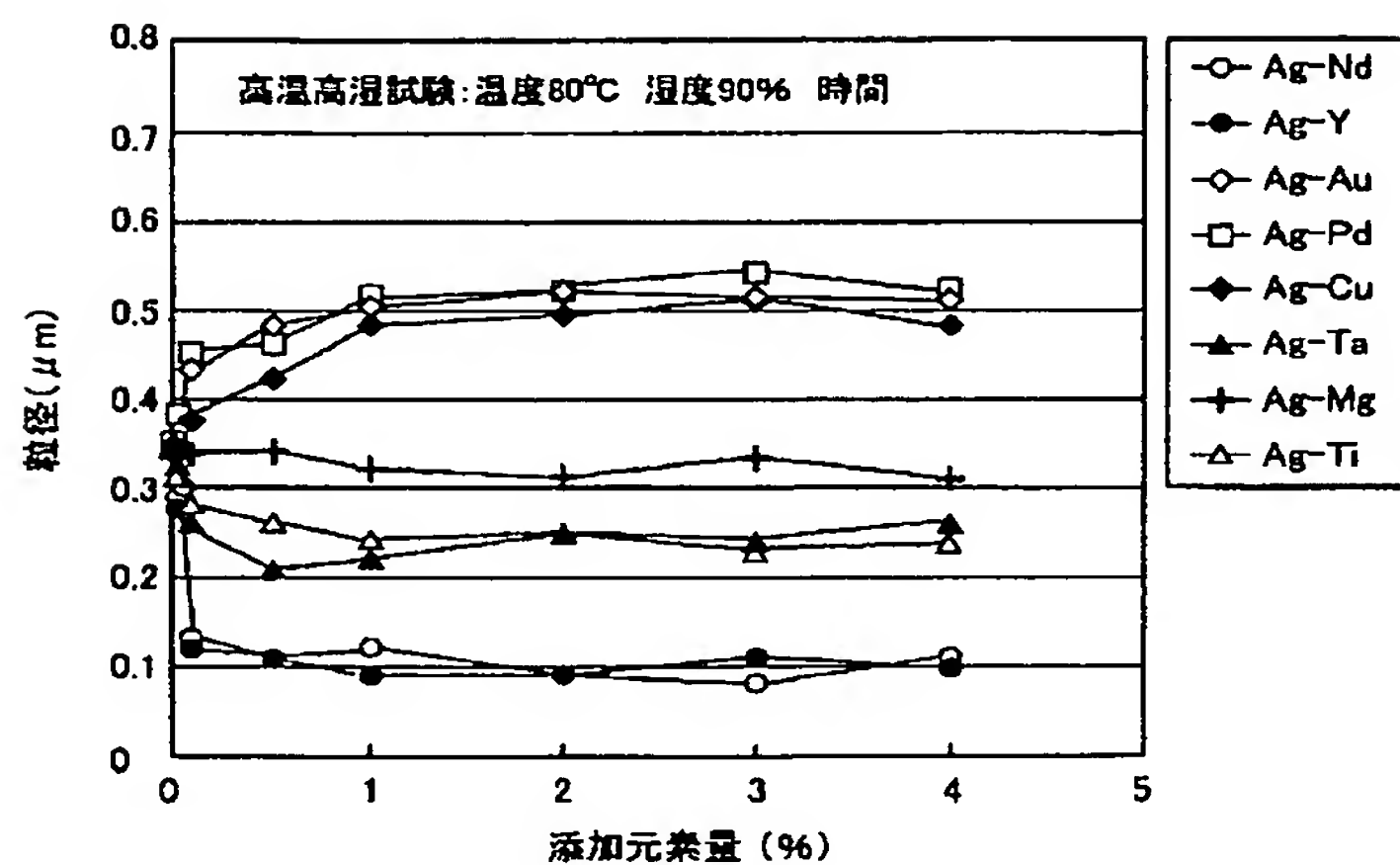
【図23】



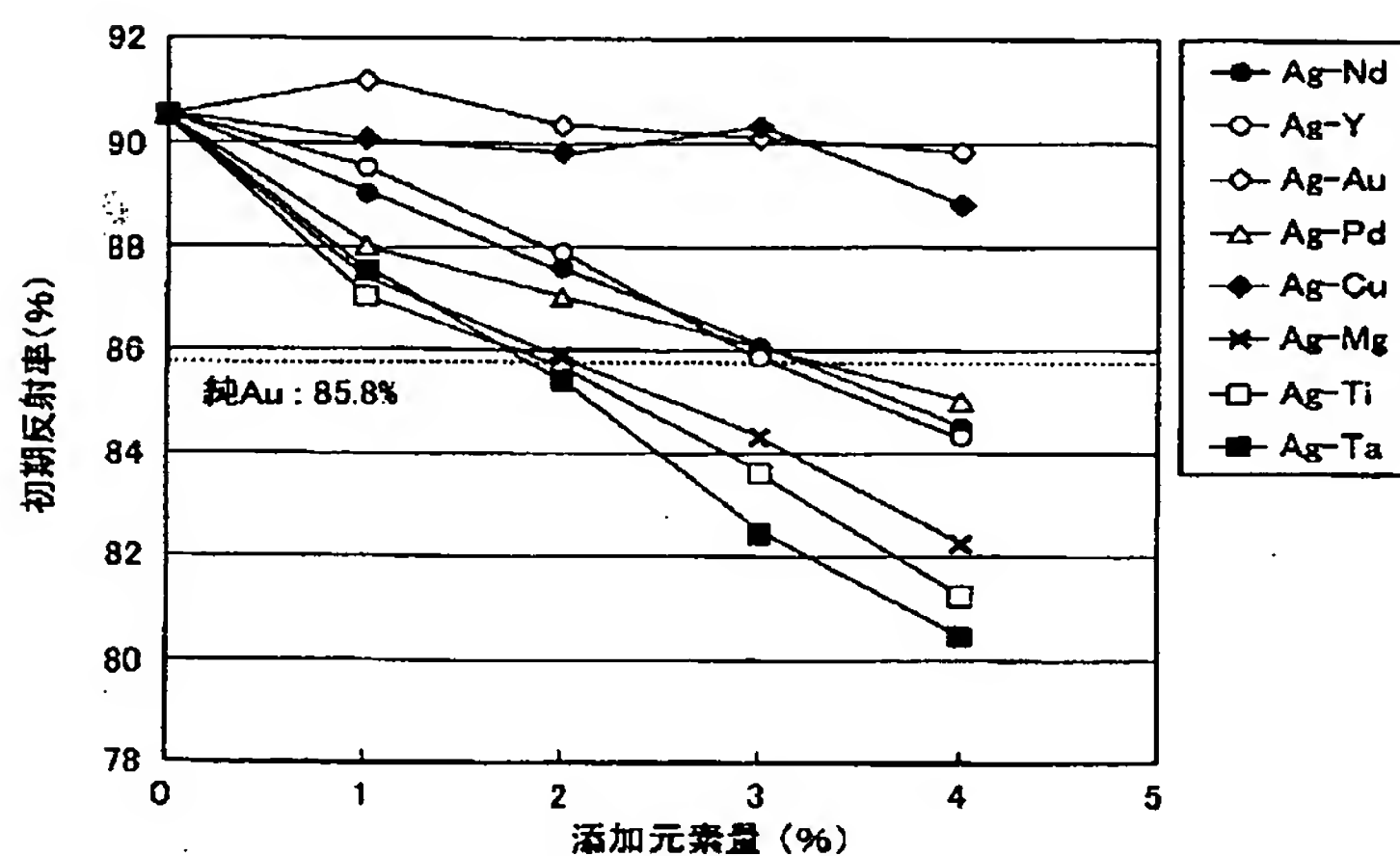
【図24】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 3 C 14/34

G 1 1 B 7/26

識別記号

5 3 1

F I

C 2 3 C 14/34

G 1 1 B 7/26

ターム (参考)

A

5 3 1

(72)発明者 中井 淳一

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

F ターム (参考) 4K029 AA11 BA22 BC01 BD09 CA05

DC04 DC39

5D029 LA13 LA19 LC02 LC04 MA13

MA17

(72)発明者 藤井 秀夫

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

5D121 AA05 EE03 EE14

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第4区分

【発行日】平成14年8月2日(2002. 8. 2)

【公開番号】特開2002-15464(P2002-15464A)

【公開日】平成14年1月18日(2002. 1. 18)

【年通号数】公開特許公報14-155

【出願番号】特願2000-395894(P2000-395894)

【国際特許分類第7版】

G11B 7/24 538

C22C 5/08

C23C 14/06

14/14

14/34

G11B 7/26 531

【F I】

G11B 7/24 538 E

538 C

C22C 5/08

C23C 14/06 R

14/14 D

14/34 A

G11B 7/26 531

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月14日(2002. 2. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層、光情報記録媒体及び光情報記録媒体用スパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ndを0.1～3.0%(原子%の意味、以下同じ)含有するAg基合金で構成されていることを特徴とするAgの結晶粒成長が抑制された光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層。

【請求項2】 Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2～5.0%含有するものである請求項1に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項3】 Au, Cu, およびPdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2～5.0%含有するものである請求項2に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項4】 Cuを0.2～5.0%含有するものである請求項3に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のAg基合金で構成されている反射層または半透明反射層を備えた光情報記録媒体。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載のAg基合金で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体用スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制された光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層(光ディスク用反射層または光ディスク用半透明反射層)、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体の反射層用または半透明反射層用スパッタリングターゲットに関するものである。本発明の反射層または半透明反射層は高い反射率を有している為、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク(書き込み・変更不可能); CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク(一回限りの記録と繰返し再生が可能); CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW、PD等の書き換え型光ディスク(繰返し記録・再生が可能)等に好適に用いられる。

【0002】



【従来の技術】光ディスクには幾つかの種類があるが、記録再生原理の観点からすれば、①読み出し専用光ディスク、②書き換え型光ディスク、及び③追記型光ディスクの三種類に大別される。

【0003】このうち①の読み出し専用光ディスクは、基本的に、ポリカーボネート基体等の透明プラスチック基体上に、Ag、Al、Au等を母材とする反射膜層、および紫外線硬化樹脂保護膜層等の保護膜層が積層してなるものである。上記読み出し専用光ディスクは、透明プラスチック基体上に設けられた凹凸のビットにより記録データを形成し、ディスクに照射されたレーザー光の位相差や反射差を検出することによりデータの再生を行うものである。上記積層タイプその他、図1に示す様に、透明プラスチック基体1上に、半透明反射膜層2を設けた基材と、反射膜層4を設けた基材とを、接着層3を介して張り合わせ、更に紫外線硬化樹脂保護膜層5を積層してなるものもある。この様なデータは読み出し専用（書き込み・記録不可）の方式を採用した光ディスクとして、CD-ROM、DVD-ROM等が挙げられる。

【0004】次に、上記②の書き換え型（相変化型）の光ディスクは、レーザー光のパワーと照射時間をコントロールし、記録層に結晶質相と非晶質相の異相状態を形成することによりデータを記録し、両相の反射率変化をレーザーで検出することによりデータの再生を行うものである。この記録再生方式では繰返し記録・再生が可能であり、通常、数千回から数十万回程度、繰返し記録することができる。上記書き換え型の光ディスクの基本構造は図2に示す様に、透明プラスチック基体1上に、誘電体層7、記録層8、誘電体層7、反射層4、及び紫外線硬化樹脂保護膜層5の各種薄膜層が積層してなるものであり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW等が挙げられる。

【0005】また、上記③の追記型光ディスクは、レーザー光のパワーにより記録薄膜層（有機色素層）の色素を発熱・変質させ、グループ（基板に予め刻まれている溝）を変形させることによりデータを記録し、変質箇所の反射率と未変質箇所の反射率との差を検出することによりデータの再生を行うものである。図3に、追記型光ディスクの基本構造を示す。図中、1は透明プラスチック基体、6は有機色素層、4は反射膜層、5は紫外線硬化樹脂保護層である。この記録再生方式では、一度記録されたデータが書換えられないこと（一回限りの記録と繰返し再生）が特徴であり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-R、DVD-R等が挙げられる。

【0006】上記の各光ディスクにおいて、反射層材料には、反射率、熱伝導率、耐熱衝撃性、化学的安定性〔特に耐食性（耐酸化性）〕等の諸特性に優れ、記録特性の経時変化が少ないこと等が要求されている。

【0007】例えば上記②の書き換え型光ディスク用反射層は放熱薄膜層を兼ねていることから、上記特性の他、更に熱伝導率が高いことが要求される。特に高記録密度においては、記録密度向上の観点から、反射層の熱伝導率が高いことが不可欠である。ところが、かかる要求特性を満足する反射層材料は未だ提供されていないのが実情である。

【0008】例えば書き換え型光ディスク用反射層材料として汎用されているAl合金は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、比較的高い反射率及び耐食性（化学的耐食性）を有しているが、反射率の点では未だ不充分であり、Au系やAg系に比較して反射率が低いという欠点がある。更にAu系に比べ、化学的安定性に劣る他、熱伝導率が低いという欠点も抱えている。特に、書き換え型及び追記型の各光ディスクで要求される高熱伝導性に劣るという欠点もある。従って、Al合金を反射層に使用したのでは、当該反射層に要求される諸特性を具備させることは困難であり、その結果、光ディスクの構造や設計に制約が生じるといふ不具合があった。

【0009】そこでAl合金に代わり、Au、Ag、Cuを反射層材料として使用することが提案されているが、夫々以下に掲げる問題を抱えている。

【0010】例えば純AuまたはAuを主成分とする合金は、化学的安定性に優れ、記録再生特性の経時変化が少なく、且つ、高反射率、高耐食性及び高熱伝導率が得られるという利点はあるが、Auは極めて高価であり、実用的でない。更に、次世代の主たるレーザー波長となる青色（青紫色、紫色）レーザー（波長405nm）に対し、十分に高い反射率が得られないという問題がある。

【0011】また、純CuまたはCuを主成分とする合金は安価であるが、耐食性（特に耐酸化性）に劣る他、Au系と同様、青色レーザーに対する反射率が低いという欠点を抱えている。その結果、光ディスクの信頼性（耐久性）低下を招く恐れがある。

【0012】また、純AgまたはAgを主成分とする合金では、実用波長域の400～480nmでは充分高い反射率を示すものの、耐食性及び記録再生特性の経時変化では、Au系反射膜よりも劣るという欠点がある。特にAg系合金では、Agが容易に拡散することから、結晶粒成長等の組織変化が容易に発生し、膜特性が劣化するという問題がある。

【0013】一方、上記③の追記型光ディスクの反射層においても、上記②の書き換え型光ディスクと同様の問題が生じている。

【0014】上記追記型の光ディスクでは、反射層材料として、Au又はAuを主成分とする合金が汎用されている。これらの材料は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、有機色素層が

存在しても70%以上の高反射率を達成することができる。しかしながら前述した通り、Auは極めて高価であり、コスト上昇の主な原因となっている。

【0015】そこで、上記材料に代わり、Ag、Cu、Alを反射層材料として用いることが提案されている。ところが純Ag、純Cuを主成分とする合金では、前述の如く耐食性に劣るという欠点がある。

【0016】また、純Al若しくはAlを主成分とする合金では耐久性に劣るという問題がある。即ち、純Al、純Alを主成分とする合金を光ディスクの反射層に用いると、化学反応による反射率の低下、エラーの増加等のディスク特性の経時変化を生じ易い為、高度の信頼性が要求される追記型光ディスクに使用するのは困難である。更にAl材料は反射率が低く、特に合金元素を添加したAl基合金では反射率が一層低くなり、有機色素層が存在すると70%以上の高反射率を達成することができないという問題もある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】この様に光ディスク用反射層には、信頼性の高い媒体を得るべく、高反射率、化学的安定性（特に耐酸化性）、組織安定性（Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制されるという意味での組織安定性）、記録再生特性の安定性、低コスト等の諸特性を満たすことが要求されているにもかかわらず、これらの要求特性全てを満足する金属層は未だ提供されていない。反射率、化学的安定性等の点ではAuが最も優れているが、コストが高くつく他、次世代規格の青色レーザー（波長405nm）では反射率が大幅に低下するという問題がある。

【0018】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高反射率を有することは勿論のこと、Agの結晶粒成長が抑制され、組織安定性に優れた新規な光情報記録媒体用反射層・半透明反射層、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体用スパッタリングターゲットを提供することにある。

【0019】

【課題を解決する為の手段】上記課題を解決し得た本発明に係るAgの結晶粒成長が抑制された光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、Ndを0.1～3.0%含有するAg基合金で構成されているところに要旨を有するものである。尚、本発明における半透明反射層とは、ディスク片面に2層以上の多層記録を行う媒体の反射層として用いられる薄膜で、透過率・反射率はディスクの構成によって規定されるが、おおよそ20～80%の透過率を有する薄膜を意味する。また、本発明における反射層とは、ディスク片面に単層記録の反射膜、若しくは多層記録の最下層の反射層として用いられる薄膜で、透過率はほぼ0%で、反射率はディスクの構成により規定されるが、おおよそ70%以上である。

【0020】上記Ag-Nd合金で構成されてなる反射

層または半透明反射層は、Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制される結果、結晶組織の安定性に優れており、記録再生特性の安定性、ひいては耐久性という実用上の効果につながるものである。

【0021】上記Ag-Nd合金において、更に、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2～5.0%含有するものは耐酸化性が高められるので好ましい態様である。とりわけAu、Cu、Pdを添加したAg-Nd合金（なかでも特にAg-Nd合金にCuを添加した合金）は非常に有用であり、合金化による反射率の低下を抑制しながら、耐酸化性を一層向上させることができるものである。

【0022】本発明の光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、読み出し専用型、書き換え型、追記型のいずれにも適用され得るが、特に追記型及び読み出し専用型の光ディスクに好適に用いることができる。

【0023】また、上記光情報記録媒体用反射層または半透明反射を備えた光情報記録媒体、及び上記Ag基合金で構成された光情報記録媒体用スパッタリングターゲットも本発明の範囲内に包含される。

【0024】

【発明の実施の形態】スパッタリング等の成膜プロセスにより作製された純Ag薄膜は、原子空孔等の多くの欠陥を含み、Agが拡散して容易に凝集する為、環境試験の条件下ではAg結晶粒の増大が起り易くなる。これに対し、純Au薄膜の場合は、同様に環境試験下で実施したとしてもAu結晶粒の増大は殆ど認められず、純Ag薄膜と純Au薄膜との組織安定性には大きな差異があることが分かった。この様な結晶粒の増大は、薄膜の熱伝導率や変化、応力状態、膜強度、界面性状の変化を伴い、最終的には、媒体の記録再生特性の劣化につながるものである。

【0025】そこで本発明者らは、この様なAg結晶粒の増大を防止し得る組織安定性に優れた光情報記録媒体用反射層または半透明反射層（以下、「反射層」で代表させる場合がある）を提供すべく鋭意検討した。具体的には、Agに種々の元素を添加して作製したAg基合金スパッタリングターゲットを用い、スパッタリング法により種々の成分組成からなるAg基合金薄膜を形成し、反射層としての特性を評価した。その結果、AgにNdを添加すれば、Agの拡散を抑制し、結晶粒の成長を抑制し得る結果、組織安定性に極めて優れた反射層が得られることが明らかになった。更に上記Ag-Nd合金において、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を所定量添加する（より好ましくはAu、Cu、Pdの少なくとも一種を含む；更により好ましくはCuを含む）と耐食性（特に耐酸化性）が向上することを見出し、本発明を完成した。



【0026】以下、本発明の光情報記録媒体用反射層を構成する要件について、順次説明する。

【0027】本発明の反射層は、Ndを0.1～3.0%含有するAg基合金で構成されている。即ち、上記発明の最重要ポイントは、Ag基合金にNdを0.1～3.0%添加すると、Agの結晶粒成長が抑制され、記録再生特性の安定性に優れる結果、耐久性が向上することを明らかにしたところにある。

【0028】本発明者らの検討結果によれば、Ag-Nd合金薄膜では、環境試験（温度80℃、湿度90%RH）において、Ndを0.1%以上添加すれば、Agの拡散に起因する結晶粒成長は抑制されることが分かった。好ましくは0.3%以上である。但し、反射率を考慮すると、その上限を3.0%に定めることが必要である。本発明では、反射率の目標レベルの一つとして、一般的なDVDで使用されるレーザー波長650nmにおいて、純Au薄膜と同程度の反射率にすることを掲げているが、Ndの添加量が多いほど反射率は低下する傾向にあり、特に添加量が3.0%を超えると、反射率が著しく低下するからである。より好ましくは2.0%以下である。更に、上記範囲では、化学的安定性（特に耐酸化性）も純Agに比べ、良好であることから、所望の薄膜が得られることが分かった。

【0029】従って、高い反射率及び耐食性を維持しつつ、更に、Ag結晶粒の成長を抑制する為には、Ndの添加量を0.1%以上（好ましくは0.3%以上）、3.0%以下（好ましくは2.0%以下）に定めた。

【0030】上記Ag-Nd合金において、更に、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5～5.0%含有するものは、耐酸化性が一層高められるので好ましい態様である。前述した通り、AgにNdを添加したAg基合金薄膜は、純Agに比べ、耐酸化性が向上するが、更に上記の元素を添加したときには、合金化による反射率の低下を抑制しながら、更に耐酸化性が向上するというメリットがある。一般に、光情報記録媒体の耐酸化性は、環境試験前後の反射率の減少量で評価されるが、光情報記録媒体に用いられる実用的なレーザー波長である780、650、405nm近傍の波長域における反射率の減少量から耐酸化性を評価したところ、これらの元素を合計で0.5%以上添加すると耐酸化性が向上するが、5%を超えると純Agに比べ、耐酸化性は低下することが明らかになった。ちなみに、レーザーの波長に関し、一世代前の規格（CD）では780nmであったが、これからの規格（DVD）では650nmとなり、更に2002年以降の次世代規格では、青色レーザー（405nm）が標準になることが予想されている。

【0031】上記元素による耐酸化性向上作用は、元素の種類によっても若干相違するが、Cu：0.5～5.0%、Au：0.5～5.0%、Pd：0.5～3.0%、Mg：0.5～3.0%、Ti：0.5～3.0%、Ta：0.5～3.0%の範囲に制御することが推奨される。このうちMg、Ti及びTaは、耐酸化性向上作用はCu、Au、Pdに比べて劣るものの、コストが安くつくというメリットがある。また、AuやPd以外の貴金属元素（Ru、Rh、Ir等）も同様に耐酸化性向上作用は見られるものの、コストが高く、実用的でない。尚、これらの元素は単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても構わない。

【0032】本発明の光情報記録媒体用反射層は、上記成分を含有し、残部Agであるが、更に本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加しても良い。例えば硬度向上等の特性付与を目的として、Pt等の貴金属や、Ndを除く他の遷移元素を積極的に添加しても良い。また、O、N等のガス成分等の不純物が含まれていても構わない。

【0033】上記の本発明合金はスパッタリング法により形成されたものであることが推奨される。本発明に用いられる元素は、平衡状態ではAgに対する固溶限が極めて小さい（尚、Auは全率固溶する）が、スパッタリング法により形成された薄膜では、スパッタリング法固有の気相急冷によって非平衡固溶が可能になる為、その他の薄膜形成法でAg基合金薄膜を形成した場合に比べ、上記合金元素がAgマトリックス中に均一に存在し、その効果がより顕著になるからである。

【0034】また、スパッタリングの際には、スパッタリングターゲット材として、溶解・鑄造法で作製したAg基合金（以下、「溶製Ag基合金ターゲット材」という）を使用することが好ましい。

【0035】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0036】

【実施例】実施例1

本実施例では、環境試験前後の結晶粒径の変化を透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。

【0037】観察試料としては、DCマグネトロンスパッタリングを用い、透明ポリカーボネート基板（基板サイズ：直径50mm、厚さ1mm）上に厚さ1500Åの各種薄膜（反射層）、即ち、純Ag、純Au、Ag-0.9%Cu-1.0%Au、Ag-0.5%Nd、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auの各合金薄膜を形成した試料を用いた。

【0038】また、環境試験の条件は温度80℃、湿度90%RH、保持時間48時間とした。これらの結果を夫々、図4～13に示す。このうち、図4は純Agにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図5は純Agにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図6は



純Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図7は純Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図8はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図9はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図10はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図11はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図12はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図13はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【0039】図より、純Au薄膜では環境試験前後で結晶粒の変化が殆ど見られない（図6及び7）のに対し、純Ag薄膜（図4及び5）及びAg-0.9%Cu-1.0%Au薄膜（図8及び9）では、約5倍程度まで結晶粒が大きく成長していることが分かる。これに対し、AgにNdを添加したAg-0.5%Nd薄膜（図10及び11）及びAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Au薄膜（図12及び13）では、試験の前後で結晶粒の変化は殆どなく、Ndの添加によりAg基合金薄膜の結晶粒成長が著しく抑制されることが分かる。

#### 【0040】実施例2

本実施例では、環境試験時間と結晶粒の相関関係について調べた。

【0041】実施例1と同様にして図14に示す種々の試料を作製し、結晶粒をTEM像により算出した。その結果を図14に示す。

【0042】種々のAg合金のうち、Ndを添加したAg-1%Ndは、いずれも保持時間が増加しても、結晶粒径の変化が殆どないのに対し、Nd以外の元素を添加したAg合金では、保持時間が増加するにつれ、結晶粒径が著しく増加した。純Agにおいても、保持時間の増加に伴い、結晶粒は増加するが、特に、AgにAu, Cu, In, Zn, Snを添加したときには、純Agに比べ、結晶粒が著しく増加している。但し、これらの元素にNdを添加すると（例えばAg-1%Nd-1%Cu-1%Au合金）、結晶粒の変化は殆ど見られないことから、Nd添加による結晶粒径増大抑制効果は極めて大

きいことが分かる。

#### 【0043】実施例3

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜における元素添加量と環境試験前後の結晶粒径との相関関係について調べた。

【0044】実施例1と同様にして図15に示す種々の試料を作製し、結晶粒径をTEM像により算出した。その結果を図15に示す。

【0045】図より、他の元素に比べ、Ndは結晶粒増大抑制作用が顕著に見られる。このような作用は、0.1%の添加により発揮されるが、それ以上添加しても、当該作用は飽和してしまうことが分かる。

#### 【0046】実施例4

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜における元素添加量と初期反射率との相関関係を調べた。

【0047】実施例1と同様の方法により種々のAg二元基合金薄膜（反射層）を形成した試料を作製した後、測定レーザー波長650nmにおける反射率を測定した。その結果を図16に示す。

【0048】図より、Au及びCuを添加しても、反射率の低下は殆ど見られないのに対し、その他の元素では、添加量の増加に比例して反射率が低下した。尚、初期反射率は、現状、DVDなどに使用されている純Au（初期反射率85.8%）と同程度であることが基準とされるが、かかる観点からすれば、Ndの添加量は3.0%以下、Ti, Mg, Taの各添加量は2.0%以下に制御することが推奨される。

#### 【0049】実施例5

本実施例では、種々の組成のAg-Nd基合金薄膜における耐食性を評価した。耐食性（耐酸化性）は、高温高湿試験（温度80℃、湿度90%RH、保持時間48時間）前後の反射率の低下量を調べて評価した。具体的には、高温高湿試験終了後の各試料について反射層の反射率（レーザー波長650nm）を測定し、試験前後の反射率の差（即ち、試験終了後の反射率の減少量）を算出することにより耐食性（耐酸化性）を評価した。これらの結果を表1に示す。参考までに、純Au及び純Agの耐食性を併記する。

#### 【0050】

#### 【表1】

	初期反射率 (%)	高温高湿試験後の 反射率(%)	反射率差 (%)
純Au	85.8	85.1	-0.7
純Ag	90.5	83.5	-7.0
Ag-1%Nd	89.0	87.1	-1.9
Ag-1%Nd-1%Au	88.8	87.7	-1.1
Ag-1%Nd-1%Cu	88.6	87.4	-1.2
Ag-1%Nd-1%Pd	86.7	85.5	-1.2
Ag-1%Nd-1%Mg	86.2	84.4	-1.8
Ag-1%Nd-1%Ti	86.4	84.8	-1.6
Ag-1%Nd-1%Ta	86.1	84.5	-1.6

【0051】純Agの場合、反射率低下量は-7.0%と大きく低下し、耐食性に劣っているが、AgにNdを添加した合金では、反射率低下量は約-2.0%となり、耐食性は改善されている。更に、Ag-Ndに、Ti、Mg、Taを添加した合金では、耐食性は一層改善されており、Au、Cu、Pdを添加した合金では、更に一層耐食性が改善されていることが分かる。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は上記の様に構成されているので、高反射率を有することは勿論のこと、Agの拡散に起因する結晶粒の増大が抑制されるため、光情報記録媒体（読み型、追記型、および書換え型の各光ディスク）の性能や信頼性を格段に高めることができた。また、本発明のスバッタリングターゲットは、上記光情報記録媒体用反射層または半透明反射層をスバッタリングにより形成するとき好適に使用され、形成される反射層の成分組成が安定しやすくなるというメリットの他、密着性、組織安定性、耐食性（特に耐酸化性）等の諸特性にも優れた反射層が効率よく得られるというメリットも奏する。本発明の光情報記録媒体は、特に光磁気記録媒体を除く光情報記録媒体に有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、読み専用光ディスクの断面構造を示す模式図である。

【図2】図2は、追記型光ディスクの断面構造を示す模式図である。

【図3】図3は、書換え型光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図4】図4は、純Agにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図5】図5は、純Agにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図6】図6は、純Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図7】図7は、純Auにおける高温高湿試験後の結晶

粒径を示す写真である。

【図8】図8は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図9】図9は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図10】図10は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図11】図11は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図12】図12は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図13】図13は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図14】図14は、各種Ag合金薄膜における環境試験時間と結晶粒径の関係を示すグラフである。

【図15】図15は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と結晶粒径の関係を示すグラフである。

【図16】図16は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

#### 【符号の簡単な説明】

- 1 ポリカーボネート基体
- 2 半透明反射層
- 3 接着層
- 4 反射層
- 5 紫外線硬化樹脂保護層
- 6 有機色素層
- 7 誘電体層
- 8 記録層

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



1  $\mu$ m

【手続補正3】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図5

\*【補正方法】変更  
【補正内容】  
\*【図5】

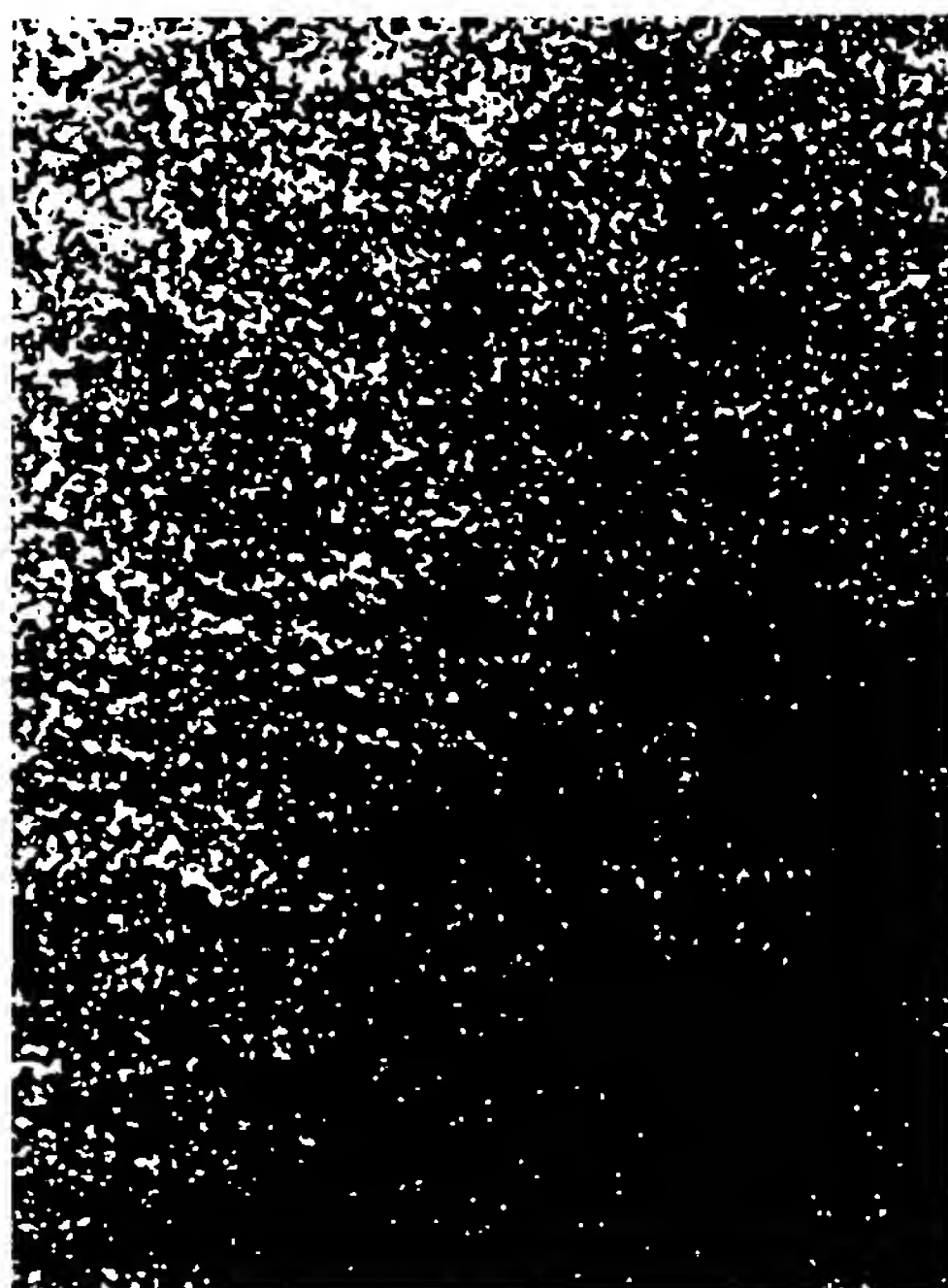


1  $\mu$ m

【手続補正4】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図6】

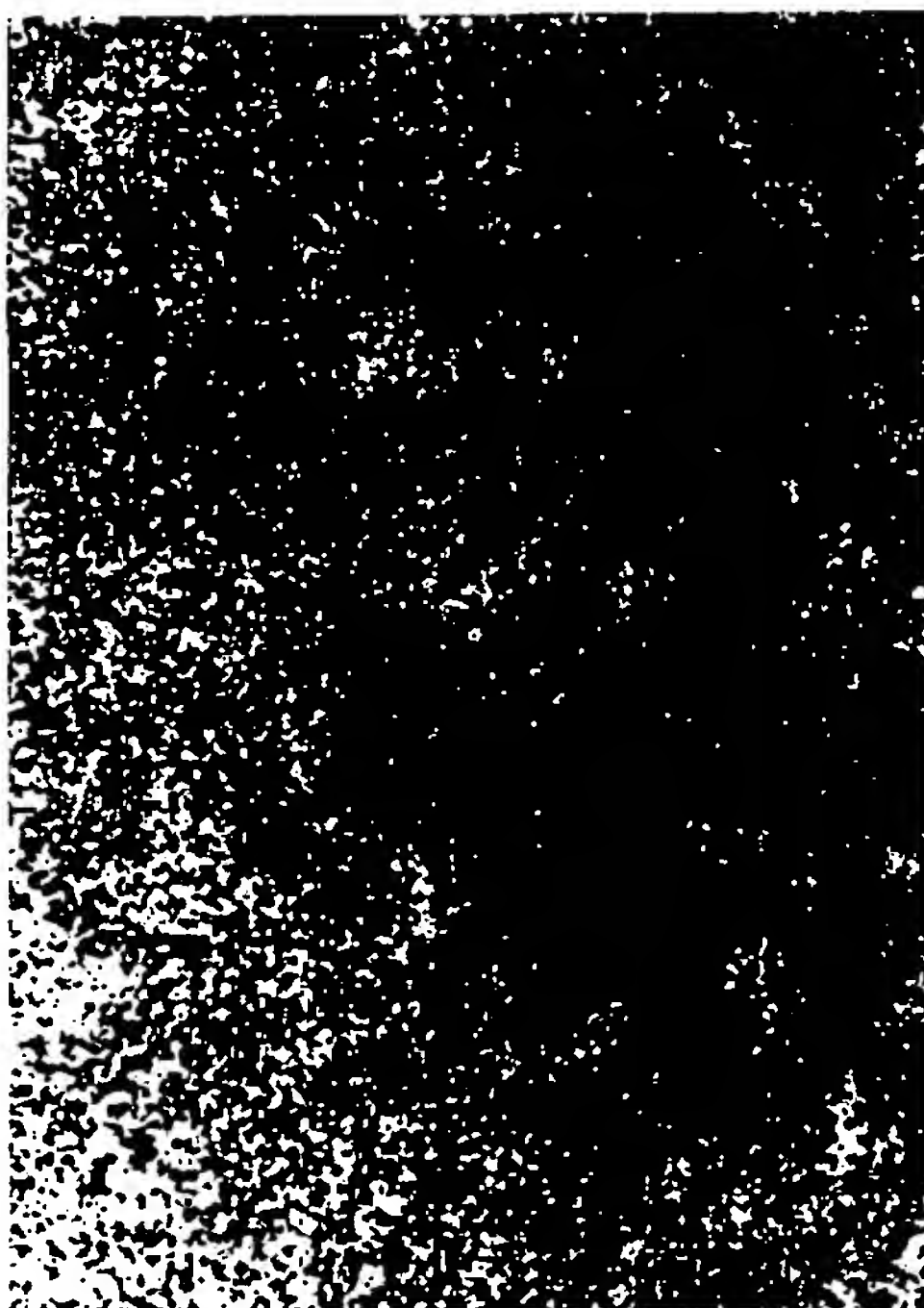




1  $\mu$ m

【手続補正5】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図7

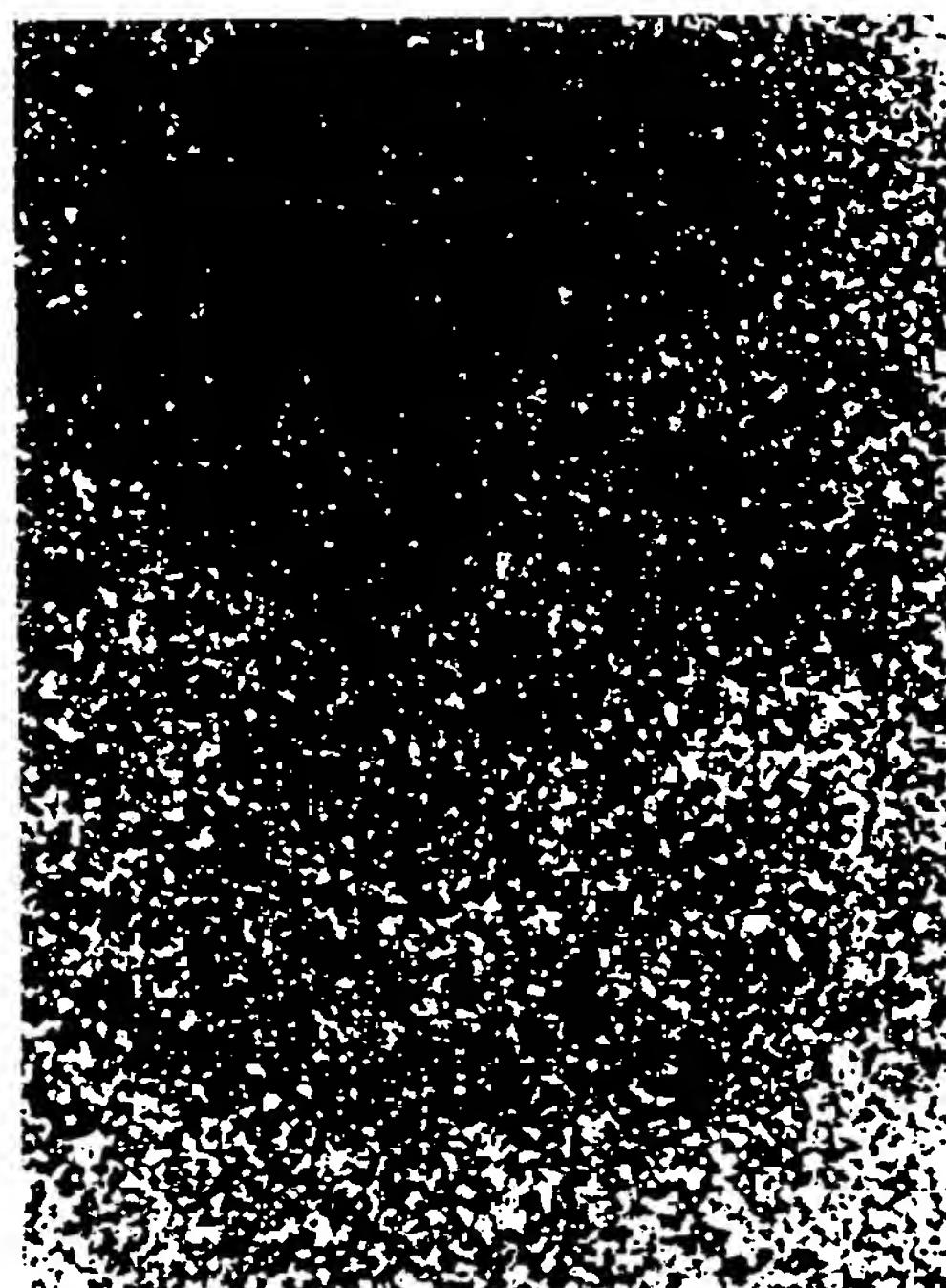
\*【補正方法】変更  
【補正内容】  
\* 【図7】



1  $\mu$ m

【手続補正6】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図8

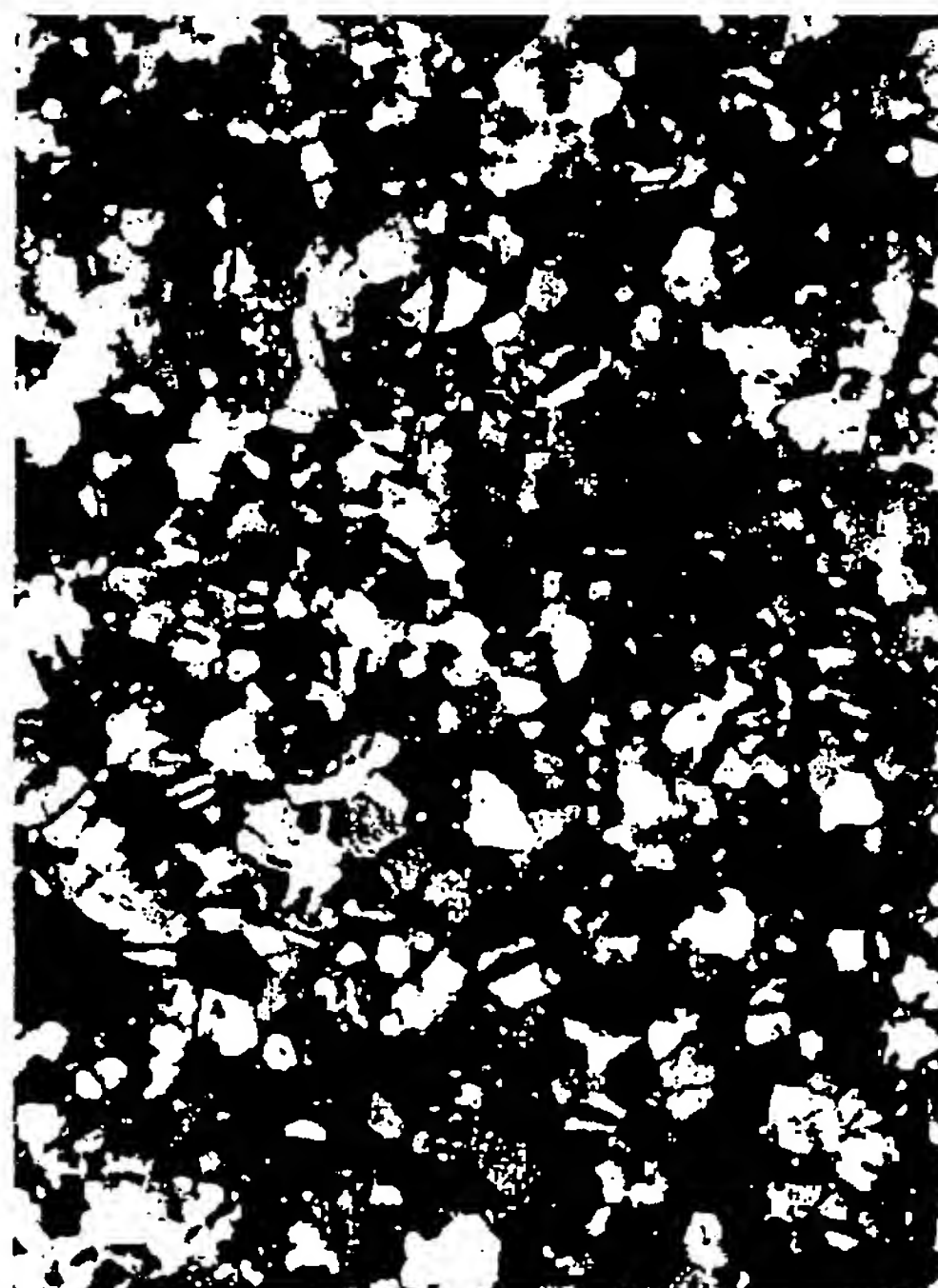
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図8】



1  $\mu$ m

【手続補正7】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図9

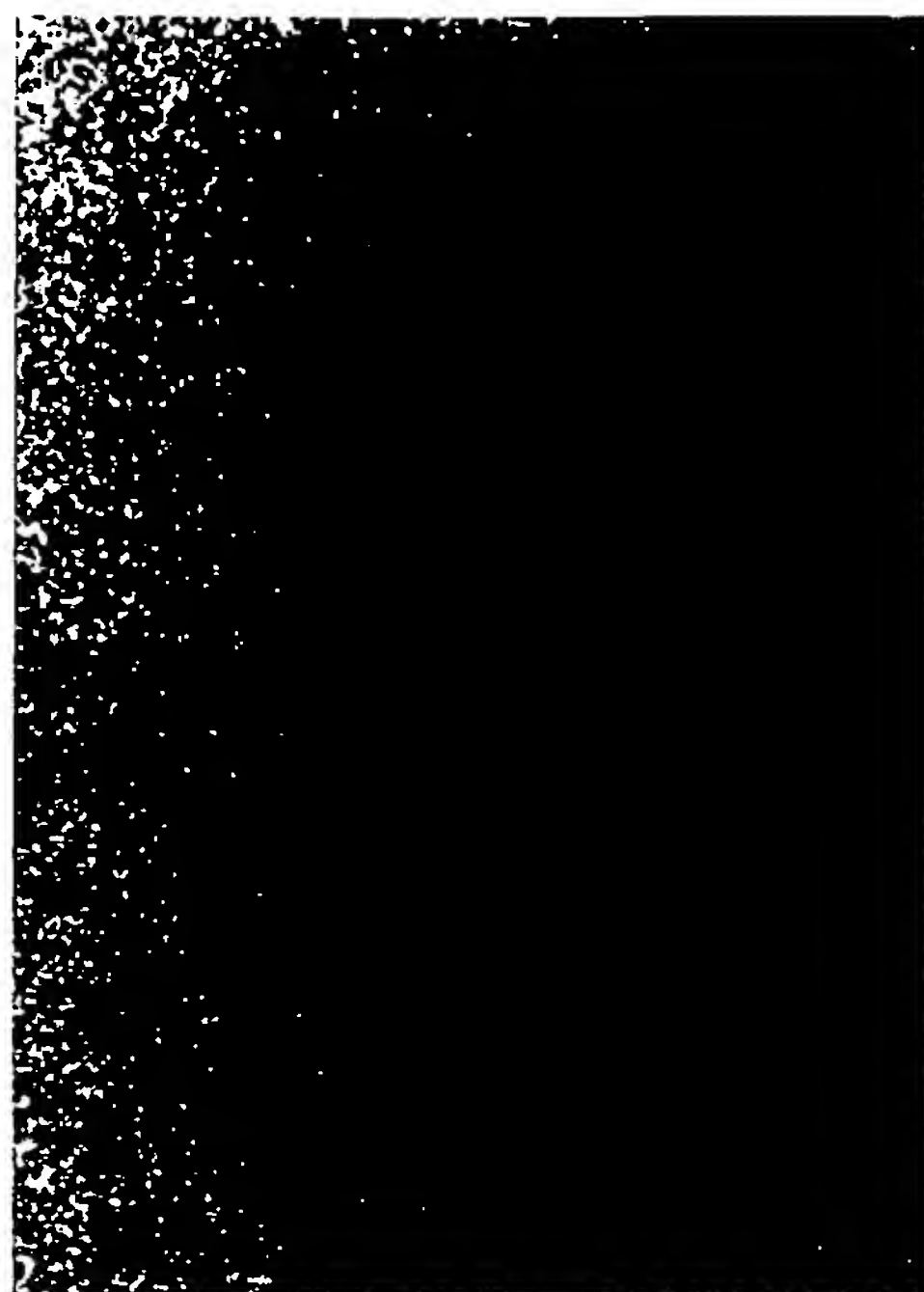
\* 【補正方法】変更  
【補正内容】  
\* 【図9】



1  $\mu$ m

【手続補正8】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図10】



1  $\mu$ m

【手続補正9】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図11

\* 【補正方法】変更  
【補正内容】  
\* 【図11】



1  $\mu$ m

【手続補正10】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図12

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図12】





1  $\mu m$

【手続補正11】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図13

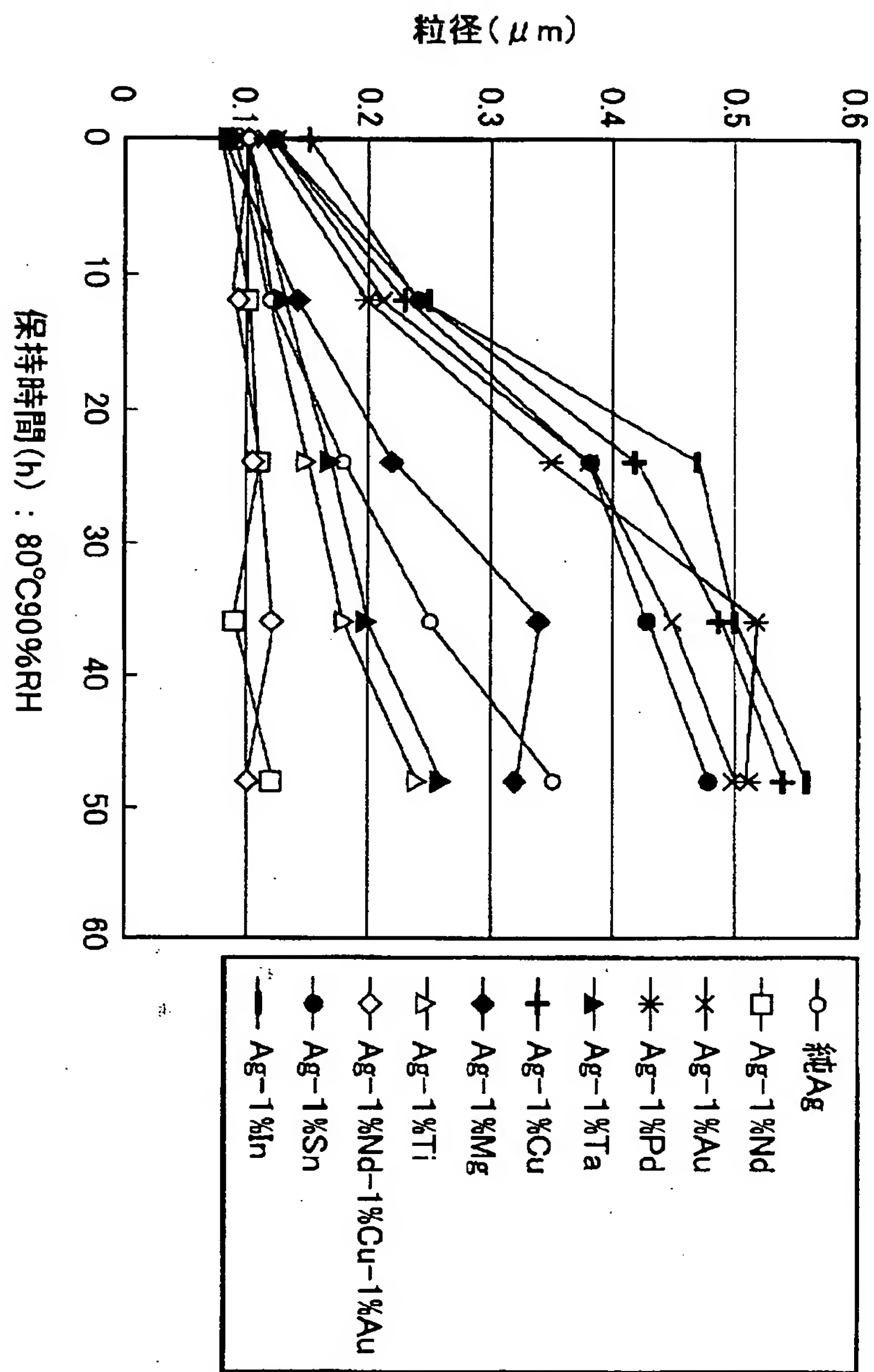
\* 【補正方法】変更  
【補正内容】  
\* 【図13】



1  $\mu m$

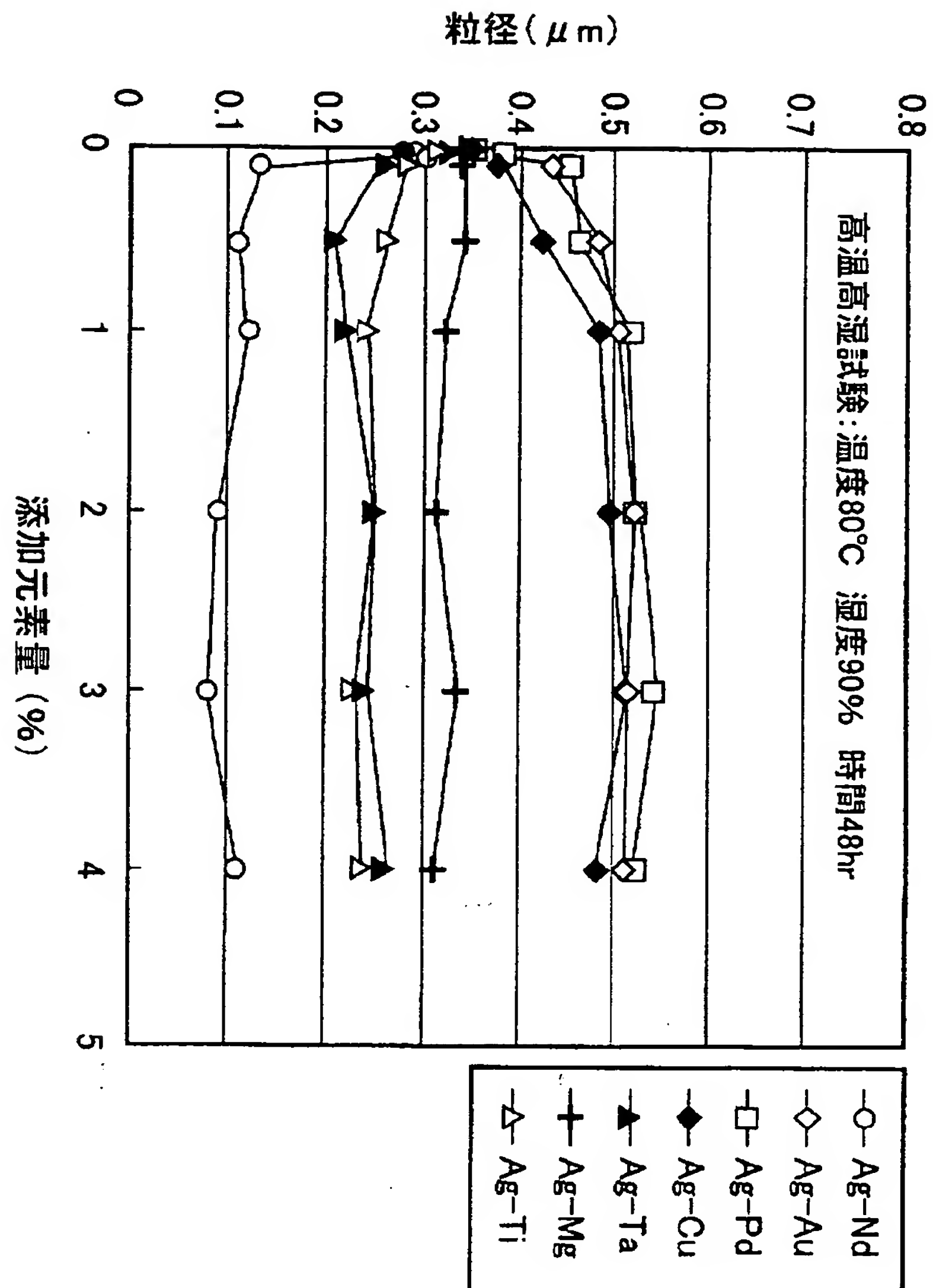
【手続補正12】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図14

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図14】



【手続補正13】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図15

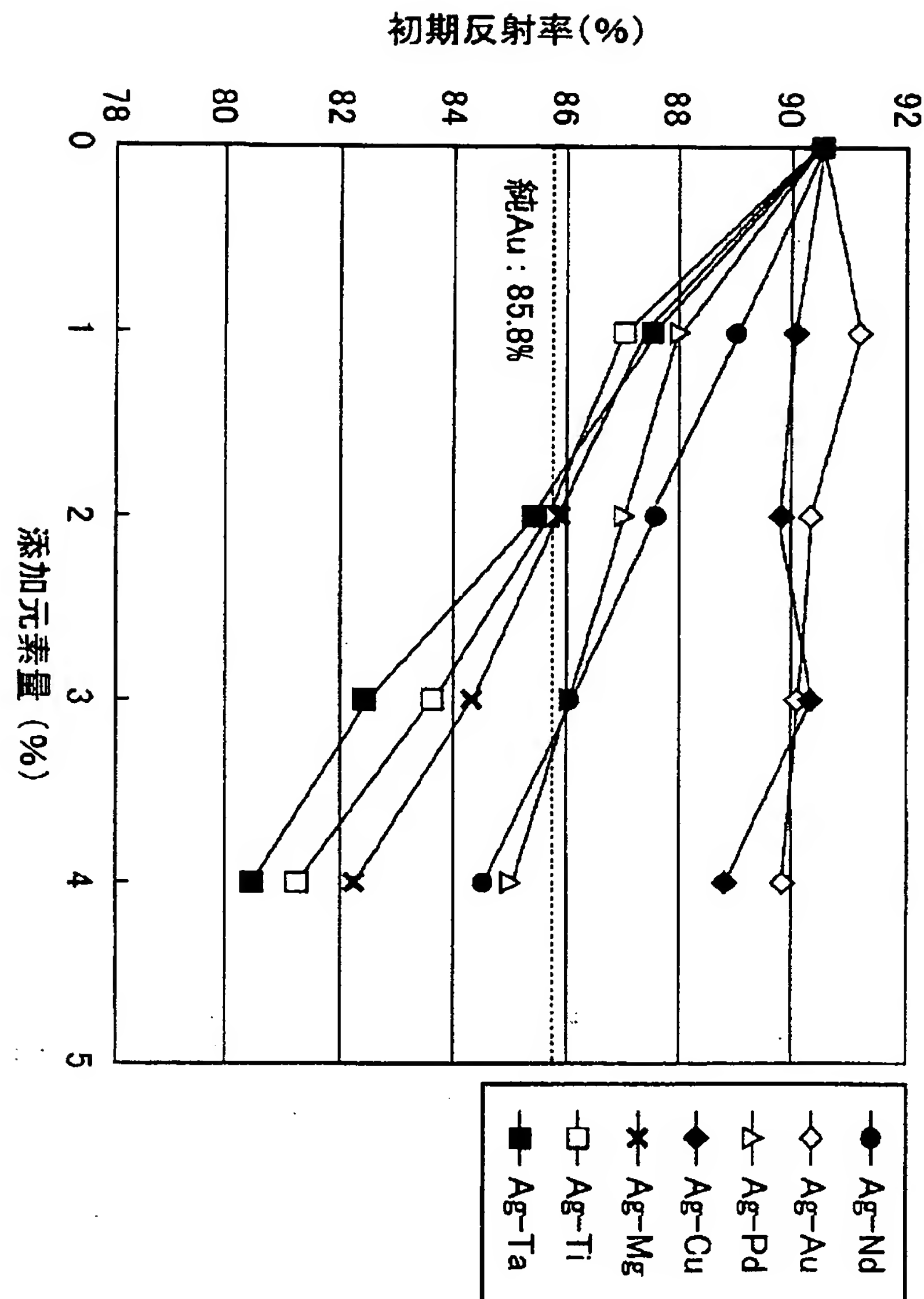
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図15】



【手続補正14】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図16

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図16】





【手続補正書】

【提出日】平成14年3月15日(2002. 3. 15)

【手続補正15】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図17

【補正方法】削除

【手続補正16】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図18

【補正方法】削除

【手続補正17】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図19

【補正方法】削除

【手続補正18】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図20

【補正方法】削除

【手続補正19】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図21

【補正方法】削除

【手続補正20】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図22  
【補正方法】削除  
【手続補正21】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図23  
【補正方法】削除  
【手続補正22】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図24

【補正方法】削除  
【手続補正23】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図25  
【補正方法】削除  
【手続補正24】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図26  
【補正方法】削除

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第4区分  
 【発行日】平成14年8月30日(2002.8.30)

【公開番号】特開2002-15464(P2002-15464A)  
 【公開日】平成14年1月18日(2002.1.18)  
 【年通号数】公開特許公報14-155  
 【出願番号】特願2000-395894(P2000-395894)  
 【国際特許分類第7版】

G11B 7/24 538

C22C 5/08

C23C 14/06

14/14

14/34

G11B 7/26 531

【F I】

G11B 7/24 538 E

538 C

C22C 5/08

C23C 14/06 R

14/14 D

14/34 A

G11B 7/26 531

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月14日(2002.2.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層、光情報記録媒体及び光情報記録媒体用スパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ndを0.1～3.0%(原子%の意味、以下同じ)含有するAg基合金で構成されていることを特徴とするAgの結晶粒成長が抑制された光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層。

【請求項2】 Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2～5.0%含有するものである請求項1に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項3】 Au, Cu, およびPdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2～5.0%含有するものである請求項2に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項4】 Cuを0.2～5.0%含有するものである請求項3に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のAg基合金で構成されている反射層または半透明反射層を備えた光情報記録媒体。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載のAg基合金で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体用スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制された光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層(光ディスク用反射層または光ディスク用半透明反射層)、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体の反射層用または半透明反射層用スパッタリングターゲットに関するものである。本発明の反射層または半透明反射層は高い反射率を有している為、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク(書き込み・変更不可能);CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク(一回限りの記録と繰返し再生が可能);CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW、PD等の書き換え型光ディスク(繰返し記録・再生が可能)等に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】光ディスクには幾つかの種類があるが、記録再生原理の観点からすれば、①読み出し専用光ディスク、②書き換え型光ディスク、及び③追記型光ディスクの三種類に大別される。

【0003】このうち①の読み出し専用光ディスクは、基本的に、ポリカーボネート基体等の透明プラスチック基体上に、Ag、Al、Au等を母材とする反射膜層、および紫外線硬化樹脂保護膜層等の保護膜層が積層してなるものである。上記読み出し専用光ディスクは、透明プラスチック基体上に設けられた凹凸のビットにより記録データを形成し、ディスクに照射されたレーザー光の位相差や反射差を検出することによりデータの再生を行うものである。上記積層タイプその他、図1に示す様に、透明プラスチック基体1上に、半透明反射膜層2を設けた基材と、反射膜層4を設けた基材とを、接着層3を介して張り合わせ、更に紫外線硬化樹脂保護膜層5を積層してなるものもある。この様なデータは読み出し専用（書き込み・記録不可）の方式を採用した光ディスクとして、CD-ROM、DVD-ROM等が挙げられる。

【0004】次に、上記②の書き換え型（相変化型）の光ディスクは、レーザー光のパワーと照射時間をコントロールし、記録層に結晶質相と非晶質相の異相状態を形成することによりデータを記録し、両相の反射率変化をレーザーで検出することによりデータの再生を行うものである。この記録再生方式では繰返し記録・再生が可能であり、通常、数千回から数十万回程度、繰返し記録することができる。上記書き換え型の光ディスクの基本構造は図2に示す様に、透明プラスチック基体1上に、誘電体層7、記録層8、誘電体層7、反射層4、及び紫外線硬化樹脂保護膜層5の各種薄膜層が積層してなるものであり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW等が挙げられる。

【0005】また、上記③の追記型光ディスクは、レーザー光のパワーにより記録薄膜層（有機色素層）の色素を発熱・変質させ、グループ（基板に予め刻まれている溝）を変形させることによりデータを記録し、変質箇所の反射率と未変質箇所の反射率との差を検出することによりデータの再生を行うものである。図3に、追記型光ディスクの基本構造を示す。図中、1は透明プラスチック基体、6は有機色素層、4は反射膜層、5は紫外線硬化樹脂保護層である。この記録再生方式では、一度記録されたデータが書換えられないこと（一回限りの記録と繰返し再生）が特徴であり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-R、DVD-R等が挙げられる。

【0006】上記の各光ディスクにおいて、反射層材料には、反射率、熱伝導率、耐熱衝撃性、化学的安定性【特に耐食性（耐酸化性）】等の諸特性に優れ、記録特性の経時変化が少ないこと等が要求されている。

【0007】例えば上記②の書き換え型光ディスク用反射層は放熱薄膜層を兼ねていることから、上記特性の他、更に熱伝導率が高いことが要求される。特に高記録密度においては、記録密度向上の観点から、反射層の熱伝導率が高いことが不可欠である。ところが、かかる要求特性を満足する反射層材料は未だ提供されていないのが実情である。

【0008】例えば書き換え型光ディスク用反射層材料として汎用されているAl合金は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、比較的高い反射率及び耐食性（化学的耐食性）を有しているが、反射率の点では未だ不充分であり、Au系やAg系に比較して反射率が低いという欠点がある。更にAu系に比べ、化学的安定性に劣る他、熱伝導率が低いという欠点も抱えている。特に、書き換え型及び追記型の各光ディスクで要求される高熱伝導性に劣るという欠点もある。従って、Al合金を反射層に使用したのでは、当該反射層に要求される諸特性を具備させることは困難であり、その結果、光ディスクの構造や設計に制約が生じるという不具合があった。

【0009】そこでAl合金に代わり、Au、Ag、Cuを反射層材料として使用することが提案されているが、夫々以下に掲げる問題を抱えている。

【0010】例えば純AuまたはAuを主成分とする合金は、化学的安定性に優れ、記録再生特性の経時変化が少なく、且つ、高反射率、高耐食性及び高熱伝導率が得られるという利点はあるが、Auは極めて高価であり、実用的でない。更に、次世代の主たるレーザー波長となる青色（青紫色、紫色）レーザー（波長405nm）に対し、十分に高い反射率が得られないという問題がある。

【0011】また、純CuまたはCuを主成分とする合金は安価であるが、耐食性（特に耐酸化性）に劣る他、Au系と同様、青色レーザーに対する反射率が低いという欠点を抱えている。その結果、光ディスクの信頼性（耐久性）低下を招く恐れがある。

【0012】また、純AgまたはAgを主成分とする合金では、実用波長域の400～480nmでは充分高い反射率を示すものの、耐食性及び記録再生特性の経時変化では、Au系反射膜よりも劣るという欠点がある。特にAg系合金では、Agが容易に拡散することから、結晶粒成長等の組織変化が容易に発生し、膜特性が劣化するという問題がある。

【0013】一方、上記③の追記型光ディスクの反射層においても、上記②の書き換え型光ディスクと同様の問題が生じている。

【0014】上記追記型の光ディスクでは、反射層材料として、Au又はAuを主成分とする合金が汎用されている。これらの材料は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、有機色素層が



存在しても70%以上の高反射率を達成することができる。しかしながら前述した通り、Auは極めて高価であり、コスト上昇の主な原因となっている。

【0015】そこで、上記材料に代わり、Ag、Cu、Alを反射層材料として用いることが提案されている。ところが純Ag、純Cuを主成分とする合金では、前述の如く耐食性に劣るという欠点がある。

【0016】また、純Al若しくはAlを主成分とする合金では耐久性に劣るという問題がある。即ち、純Al、純Alを主成分とする合金を光ディスクの反射層に用いると、化学反応による反射率の低下、エラーの増加等のディスク特性の経時変化を生じ易い為、高度の信頼性が要求される追記型光ディスクに使用するのは困難である。更にAl材料は反射率が低く、特に合金元素を添加したAl基合金では反射率が一層低くなり、有機色素層が存在すると70%以上の高反射率を達成することができないという問題もある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】この様に光ディスク用反射層には、信頼性の高い媒体を得るべく、高反射率、化学的安定性（特に耐酸化性）、組織安定性（Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制されるという意味での組織安定性）、記録再生特性の安定性、低コスト等の諸特性を満たすことが要求されているにもかかわらず、これらの要求特性全てを満足する金属層は未だ提供されていない。反射率、化学的安定性等の点ではAuが最も優れているが、コストが高くつく他、次世代規格の青色レーザー（波長405nm）では反射率が大幅に低下するという問題がある。

【0018】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高反射率を有することは勿論のこと、Agの結晶粒成長が抑制され、組織安定性に優れた新規な光情報記録媒体用反射層・半透明反射層、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体用スパッタリングターゲットを提供することにある。

【0019】

【課題を解決する為の手段】上記課題を解決し得た本発明に係るAgの結晶粒成長が抑制された光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、Ndを0.1～3.0%含有するAg基合金で構成されているところに要旨を有するものである。尚、本発明における半透明反射層とは、ディスク片面に2層以上の多層記録を行う媒体の反射層として用いられる薄膜で、透過率・反射率はディスクの構成によって規定されるが、おおよそ20～80%の透過率を有する薄膜を意味する。また、本発明における反射層とは、ディスク片面に単層記録の反射膜、若しくは多層記録の最下層の反射層として用いられる薄膜で、透過率はほぼ0%で、反射率はディスクの構成により規定されるが、おおよそ70%以上である。

【0020】上記Ag-Nd合金で構成されてなる反射

層または半透明反射層は、Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制される結果、結晶組織の安定性に優れており、記録再生特性の安定性、ひいては耐久性という実用上の効果につながるものである。

【0021】上記Ag-Nd合金において、更に、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2～5.0%含有するものは耐酸化性が高められるので好ましい態様である。とりわけAu、Cu、Pdを添加したAg-Nd合金（なかでも特にAg-Nd合金にCuを添加した合金）は非常に有用であり、合金化による反射率の低下を抑制しながら、耐酸化性を一層向上させることができるものである。

【0022】本発明の光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、読み出し専用型、書き換え型、追記型のいずれにも適用され得るが、特に追記型及び読み出し専用型の光ディスクに好適に用いることができる。

【0023】また、上記光情報記録媒体用反射層または半透明反射を備えた光情報記録媒体、及び上記Ag基合金で構成された光情報記録媒体用スパッタリングターゲットも本発明の範囲内に包含される。

【0024】

【発明の実施の形態】スパッタリング等の成膜プロセスにより作製された純Ag薄膜は、原子空孔等の多くの欠陥を含み、Agが拡散して容易に凝集する為、環境試験の条件下ではAg結晶粒の増大が起り易くなる。これに対し、純Au薄膜の場合は、同様に環境試験下で実施したとしてもAu結晶粒の増大は殆ど認められず、純Ag薄膜と純Au薄膜との組織安定性には大きな差異があることが分かった。このような結晶粒の増大は、薄膜の熱伝導率や変化、応力状態、膜強度、界面性状の変化を伴い、最終的には、媒体の記録再生特性の劣化につながるものである。

【0025】そこで本発明者らは、このようなAg結晶粒の増大を防止し得る組織安定性に優れた光情報記録媒体用反射層または半透明反射層（以下、「反射層」で代表させる場合がある）を提供すべく鋭意検討した。具体的には、Agに種々の元素を添加して作製したAg基合金スパッタリングターゲットを用い、スパッタリング法により種々の成分組成からなるAg基合金薄膜を形成し、反射層としての特性を評価した。その結果、AgにNdを添加すれば、Agの拡散を抑制し、結晶粒の成長を抑制し得る結果、組織安定性に極めて優れた反射層が得られることが明らかになった。更に上記Ag-Nd合金において、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を所定量添加する（より好ましくはAu、Cu、Pdの少なくとも一種を含む；更により好ましくはCuを含む）と耐食性（特に耐酸化性）が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0026】以下、本発明の光情報記録媒体用反射層を構成する要件について、順次説明する。

【0027】本発明の反射層は、Ndを0.1～3.0%含有するAg基合金で構成されている。即ち、上記発明の最重要ポイントは、Ag基合金にNdを0.1～3.0%添加すると、Agの結晶粒成長が抑制され、記録再生特性の安定性に優れる結果、耐久性が向上することを明らかにしたところにある。

【0028】本発明者らの検討結果によれば、Ag-Nd合金薄膜では、環境試験（温度80℃、湿度90%RH）において、Ndを0.1%以上添加すれば、Agの拡散に起因する結晶粒成長は抑制されることが分かった。好ましくは0.3%以上である。但し、反射率を考慮すると、その上限を3.0%に定めることが必要である。本発明では、反射率の目標レベルの一つとして、一般的なDVDで使用されるレーザー波長650nmにおいて、純Au薄膜と同程度の反射率にすることを掲げているが、Ndの添加量が多いほど反射率は低下する傾向にあり、特に添加量が3.0%を超えると、反射率が著しく低下するからである。より好ましくは2.0%以下である。更に、上記範囲では、化学的安定性（特に耐酸化性）も純Agに比べ、良好であることから、所望の薄膜が得られることが分かった。

【0029】従って、高い反射率及び耐食性を維持しつつ、更に、Ag結晶粒の成長を抑制する為には、Ndの添加量を0.1%以上（好ましくは0.3%以上）、3.0%以下（好ましくは2.0%以下）に定めた。

【0030】上記Ag-Nd合金において、更に、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5～5.0%含有するものは、耐酸化性が一層高められるので好ましい態様である。前述した通り、AgにNdを添加したAg基合金薄膜は、純Agに比べ、耐酸化性が向上するが、更に上記の元素を添加したときには、合金化による反射率の低下を抑制しながら、更に耐酸化性が向上するというメリットがある。一般に、光情報記録媒体の耐酸化性は、環境試験前後の反射率の減少量で評価されるが、光情報記録媒体に用いられる実用的なレーザー波長である780、650、405nm近傍の波長域における反射率の減少量から耐酸化性を評価したところ、これらの元素を合計で0.5%以上添加すると耐酸化性が向上するが、5%を超えると純Agに比べ、耐酸化性は低下することが明らかになった。ちなみに、レーザーの波長に関し、一世代前の規格（CD）では780nmであったが、これからの規格（DVD）では650nmとなり、更に2002年以降の次世代規格では、青色レーザー（405nm）が標準になることが予想されている。

【0031】上記元素による耐酸化性向上作用は、元素の種類によっても若干相違するが、Cu：0.5～5.0%、Au：0.5～5.0%、Pd：0.5～3.0%、Mg：0.5～3.0%、Ti：0.5～3.0%、Ta：0.5～3.0%の範囲に制御することが推奨される。このうちMg、Ti及びTaは、耐酸化性向上作用はCu、Au、Pdに比べて劣るものの、コストが安くつくというメリットがある。また、AuやPd以外の貴金属元素（Ru、Rh、Ir等）も同様に耐酸化性向上作用は見られるものの、コストが高く、実用的でない。尚、これらの元素は単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても構わない。

【0032】本発明の光情報記録媒体用反射層は、上記成分を含有し、残部Agであるが、更に本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加しても良い。例えば硬度向上等の特性付与を目的として、Pt等の貴金属や、Ndを除く他の遷移元素を積極的に添加しても良い。また、O、N等のガス成分等の不純物が含まれていても構わない。

【0033】上記の本発明合金はスパッタリング法により形成されたものであることが推奨される。本発明に用いられる元素は、平衡状態ではAgに対する固溶限が極めて小さい（尚、Auは全率固溶する）が、スパッタリング法により形成された薄膜では、スパッタリング法固有の気相急冷によって非平衡固溶が可能になる為、その他の薄膜形成法でAg基合金薄膜を形成した場合に比べ、上記合金元素がAgマトリックス中に均一に存在し、その効果がより顕著になるからである。

【0034】また、スパッタリングの際には、スパッタリングターゲット材として、溶解・鋳造法で作製したAg基合金（以下、「溶製Ag基合金ターゲット材」という）を使用することが好ましい。

【0035】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0036】

【実施例】実施例1

本実施例では、環境試験前後の結晶粒径の変化を透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。

【0037】観察試料としては、DCマグネトロンスパッタリングを用い、透明ポリカーボネート基板（基板サイズ：直径50mm、厚さ1mm）上に厚さ1500Åの各種薄膜（反射層）、即ち、純Ag、純Au、Ag-0.9%Cu-1.0%Au、Ag-0.5%Nd、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auの各合金薄膜を形成した試料を用いた。

【0038】また、環境試験の条件は温度80℃、湿度90%RH、保持時間48時間とした。これらの結果を夫々、図4～13に示す。このうち、図4は純Agにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図5は純Agにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図6は



純Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図7は純Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図8はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図9はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図10はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図11はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真、図12はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真、図13はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【0039】図より、純Au薄膜では環境試験前後で結晶粒の変化が殆ど見られない（図6及び7）のに対し、純Ag薄膜（図4及び5）及びAg-0.9%Cu-1.0%Au薄膜（図8及び9）では、約5倍程度まで結晶粒が大きく成長していることが分かる。これに対し、AgにNdを添加したAg-0.5%Nd薄膜（図10及び11）及びAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Au薄膜（図12及び13）では、試験の前後で結晶粒の変化は殆どなく、Ndの添加によりAg基合金薄膜の結晶粒成長が著しく抑制されることが分かる。

#### 【0040】実施例2

本実施例では、環境試験時間と結晶粒の相関関係について調べた。

【0041】実施例1と同様にして図14に示す種々の試料を作製し、結晶粒をTEM像により算出した。その結果を図14に示す。

【0042】種々のAg合金のうち、Ndを添加したAg-1%Ndは、いずれも保持時間が増加しても、結晶粒径の変化が殆どないのに対し、Nd以外の元素を添加したAg合金では、保持時間が増加するにつれ、結晶粒径が著しく増加した。純Agにおいても、保持時間の増加に伴い、結晶粒は増加するが、特に、AgにAu, Cu, In, Zn, Snを添加したときには、純Agに比べ、結晶粒が著しく増加している。但し、これらの元素にNdを添加すると（例えばAg-1%Nd-1%Cu-1%Au合金）、結晶粒の変化は殆ど見られないことから、Nd添加による結晶粒径増大抑制効果は極めて大

きいことが分かる。

#### 【0043】実施例3

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜における元素添加量と環境試験前後の結晶粒径との相関関係について調べた。

【0044】実施例1と同様にして図15に示す種々の試料を作製し、結晶粒径をTEM像により算出した。その結果を図15に示す。

【0045】図より、他の元素に比べ、Ndは結晶粒増大抑制作用が顕著に見られる。このような作用は、0.1%の添加により発揮されるが、それ以上添加しても、当該作用は飽和してしまうことが分かる。

#### 【0046】実施例4

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜における元素添加量と初期反射率との相関関係を調べた。

【0047】実施例1と同様の方法により種々のAg二元基合金薄膜（反射層）を形成した試料を作製した後、測定レーザー波長650nmにおける反射率を測定した。その結果を図16に示す。

【0048】図より、Au及びCuを添加しても、反射率の低下は殆ど見られないのに対し、その他の元素では、添加量の増加に比例して反射率が低下した。尚、初期反射率は、現状、DVDなどに使用されている純Au（初期反射率85.8%）と同程度であることが基準とされるが、かかる観点からすれば、Ndの添加量は3.0%以下、Ti, Mg, Taの各添加量は2.0%以下に制御することが推奨される。

#### 【0049】実施例5

本実施例では、種々の組成のAg-Nd基合金薄膜における耐食性を評価した。耐食性（耐酸化性）は、高温高湿試験（温度80℃、湿度90%RH、保持時間48時間）前後の反射率の低下量を調べて評価した。具体的には、高温高湿試験終了後の各試料について反射層の反射率（レーザー波長650nm）を測定し、試験前後の反射率の差（即ち、試験終了後の反射率の減少量）を算出することにより耐食性（耐酸化性）を評価した。これらの結果を表1に示す。参考までに、純Au及び純Agの耐食性を併記する。

#### 【0050】

#### 【表1】



	初期反射率 (%)	高温高湿試験後の 反射率(%)	反射率差 (%)
純Au	85.8	85.1	-0.7
純Ag	90.5	83.5	-7.0
Ag-1%Nd	89.0	87.1	-1.9
Ag-1%Nd-1%Au	88.8	87.7	-1.1
Ag-1%Nd-1%Cu	88.6	87.4	-1.2
Ag-1%Nd-1%Pd	86.7	85.5	-1.2
Ag-1%Nd-1%Mg	86.2	84.4	-1.8
Ag-1%Nd-1%Ti	86.4	84.8	-1.6
Ag-1%Nd-1%Ta	86.1	84.5	-1.6

【0051】純Agの場合、反射率低下量は-7.0%と大きく低下し、耐食性に劣っているが、AgにNdを添加した合金では、反射率低下量は約-2.0%となり、耐食性は改善されている。更に、Ag-Ndに、Ti、Mg、Taを添加した合金では、耐食性は一層改善されており、Au、Cu、Pdを添加した合金では、更に一層耐食性が改善されていることが分かる。

【0052】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は上記の様に構成されているので、高反射率を有することは勿論のこと、Agの拡散に起因する結晶粒の増大が抑制されるため、光情報記録媒体（読み型、追記型、および書換え型の各光ディスク）の性能や信頼性を格段に高めることができた。また、本発明のスパッタリングターゲットは、上記光情報記録媒体用反射層または半透明反射層をスパッタリングにより形成するとき好適に使用され、形成される反射層の成分組成が安定しやすくなるというメリットの他、密着性、組織安定性、耐食性（特に耐酸化性）等の諸特性にも優れた反射層が効率よく得られるというメリットも奏する。本発明の光情報記録媒体は、特に光磁気記録媒体を除く光情報記録媒体に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、読み専用光ディスクの断面構造を示す模式図である。

【図2】図2は、追記型光ディスクの断面構造を示す模式図である。

【図3】図3は、書換え型光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図4】図4は、純Agにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図5】図5は、純Agにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図6】図6は、純Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図7】図7は、純Auにおける高温高湿試験後の結晶

粒径を示す写真である。

【図8】図8は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図9】図9は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図10】図10は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図11】図11は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図12】図12は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の結晶粒径を示す写真である。

【図13】図13は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の結晶粒径を示す写真である。

【図14】図14は、各種Ag合金薄膜における環境試験時間と結晶粒径の関係を示すグラフである。

【図15】図15は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と結晶粒径の関係を示すグラフである。

【図16】図16は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

【符号の簡単な説明】

- 1 ポリカーボネート基体
- 2 半透明反射層
- 3 接着層
- 4 反射層
- 5 紫外線硬化樹脂保護層
- 6 有機色素層
- 7 誘電体層
- 8 記録層

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



1  $\mu$ m

【手続補正3】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図5

\* 【補正方法】変更

【補正内容】

\* 【図5】



1  $\mu$ m

【手続補正4】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



1  $\mu$ m

【手続補正5】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図7

\* 【補正方法】変更  
【補正内容】  
\* 【図7】

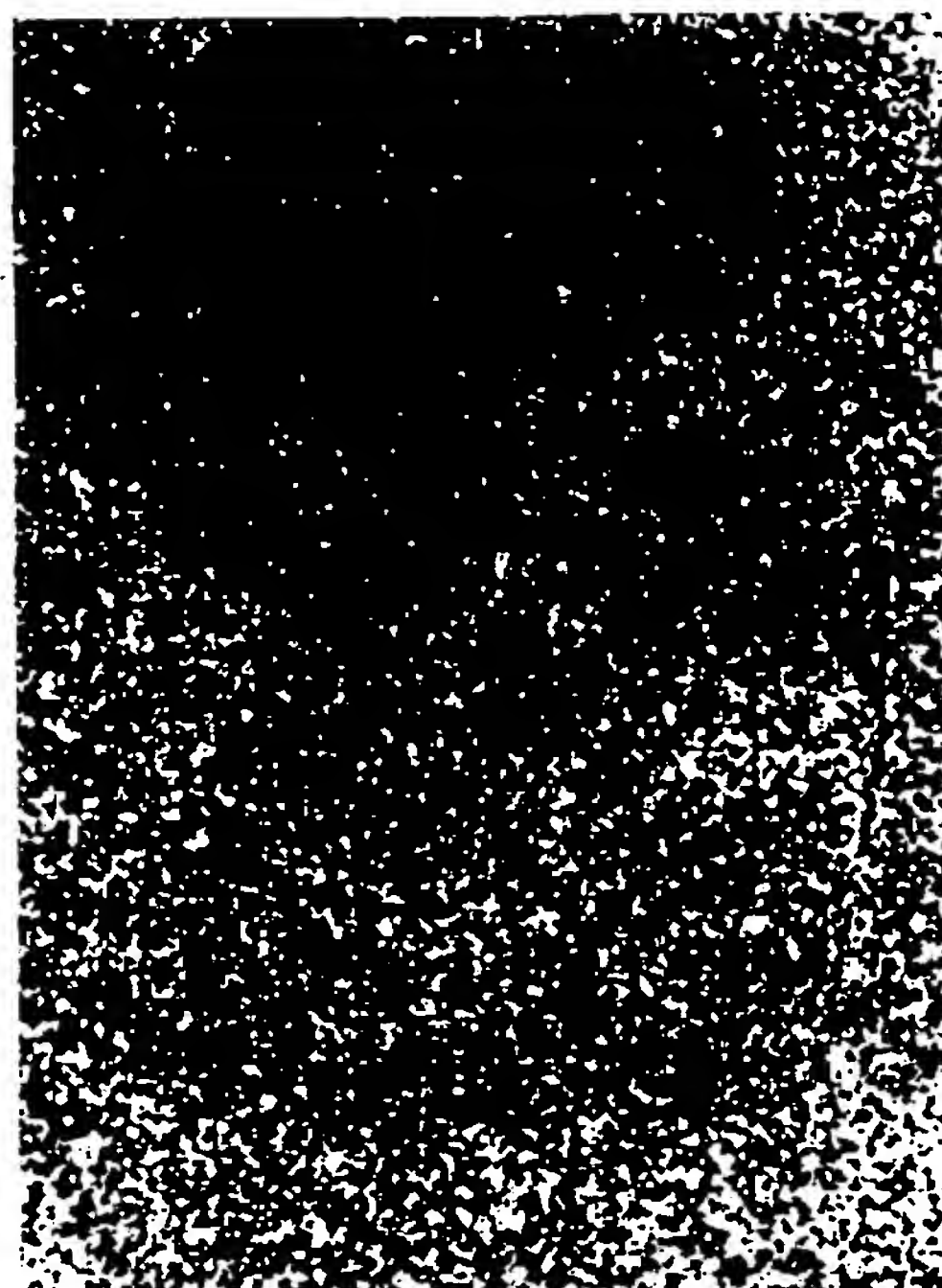


1  $\mu$ m

【手続補正6】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図8】

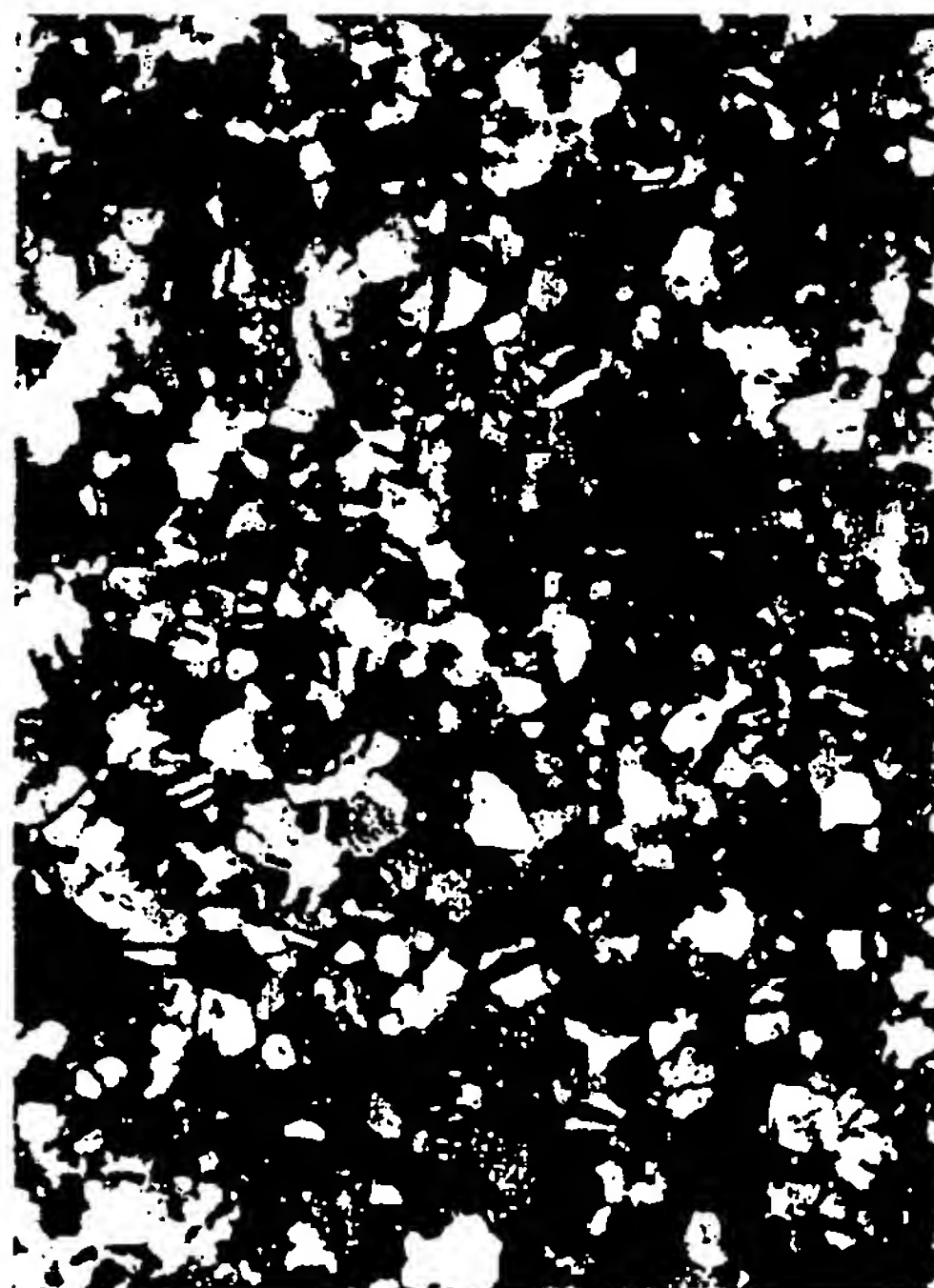




1  $\mu$ m

【手続補正7】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図9

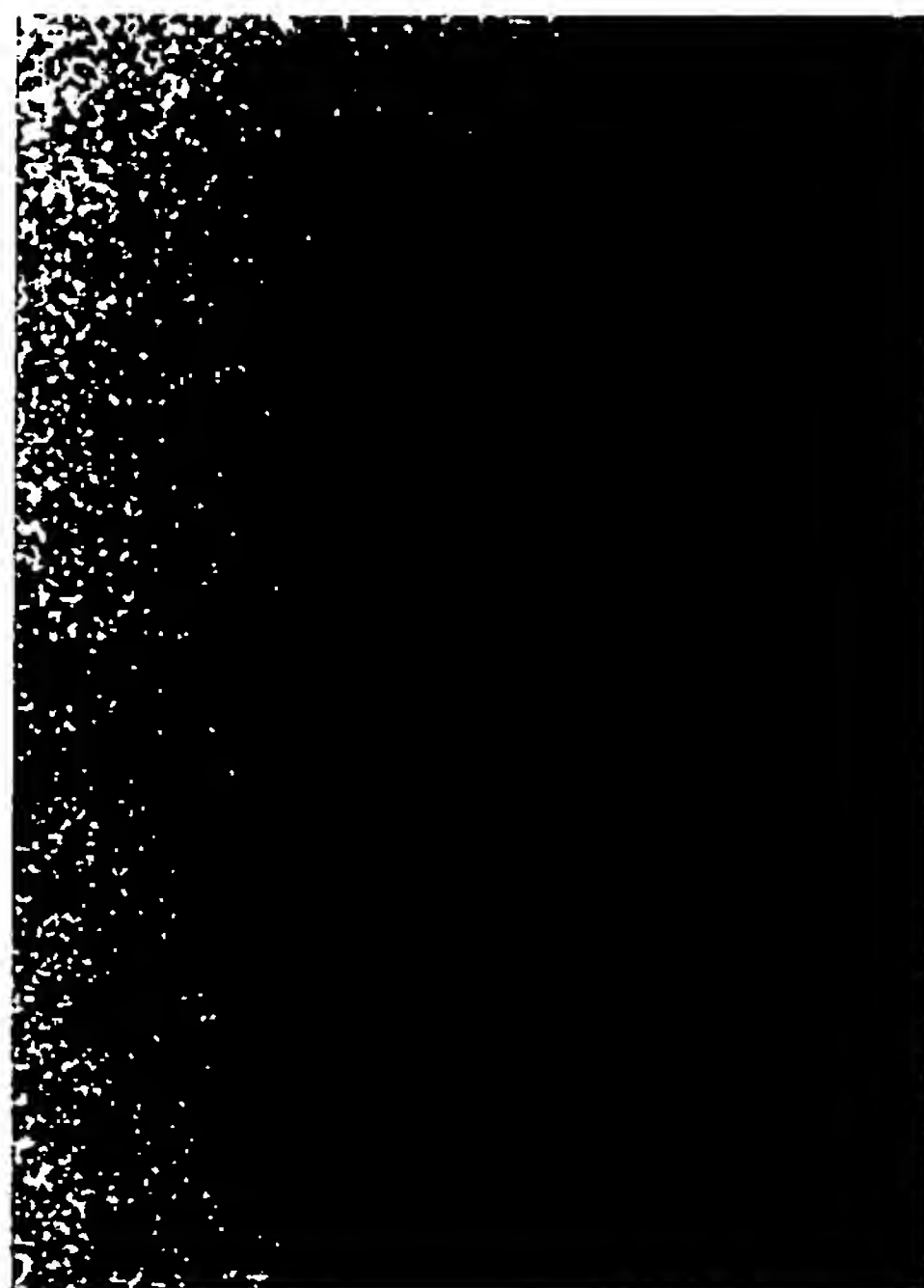
\*【補正方法】変更  
【補正内容】  
\* 【図9】



1  $\mu$ m

【手続補正8】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図10】



1  $\mu$ m

【手続補正9】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図11

\*【補正方法】変更

【補正内容】

\*【図11】



1  $\mu$ m

【手続補正10】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図12

【補正方法】変更

【補正内容】

【図12】



1  $\mu m$

【手続補正11】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図13

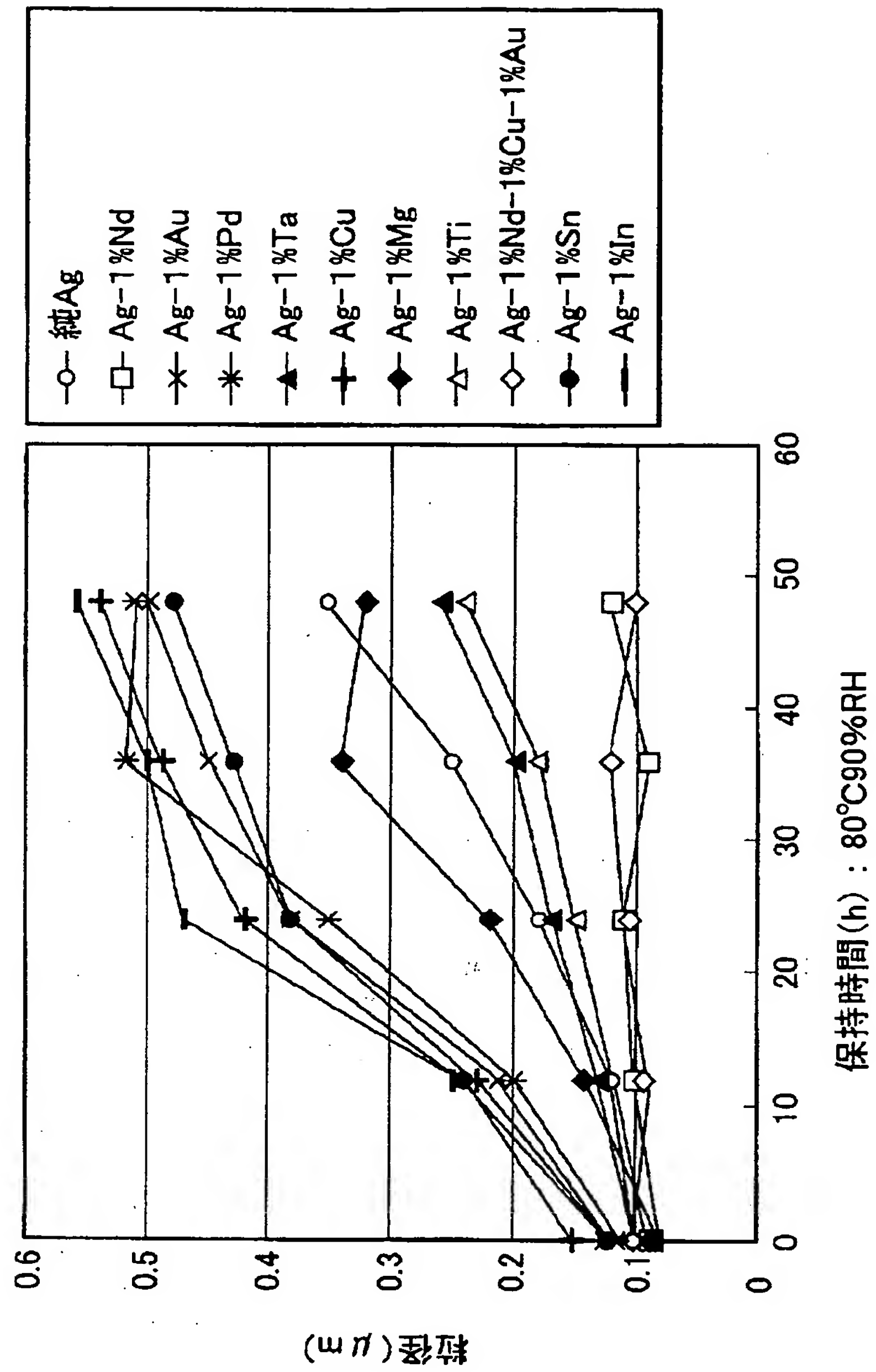
\* 【補正方法】変更  
【補正内容】  
\* 【図13】



1  $\mu m$

【手続補正12】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図14

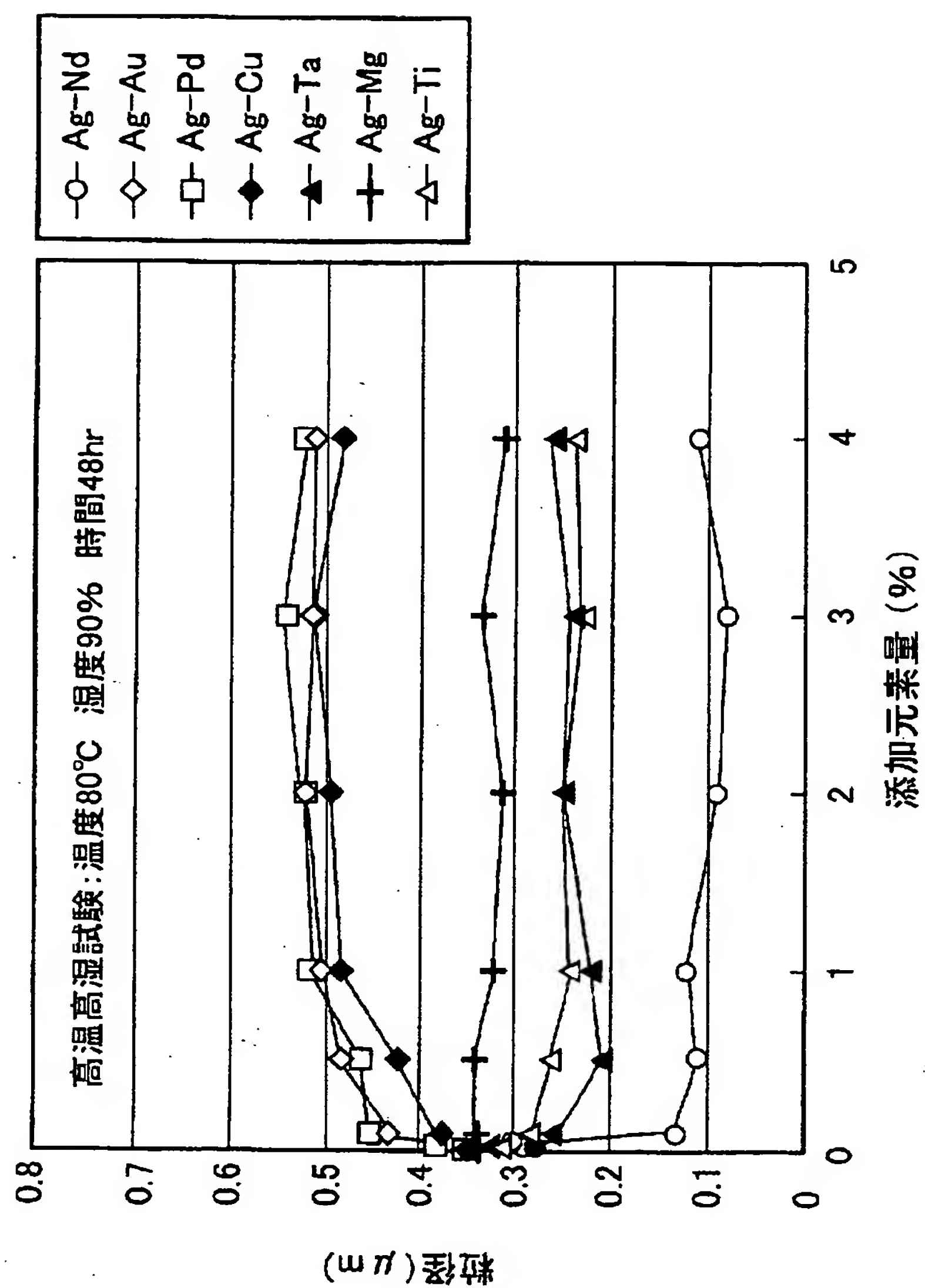
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図14】



【手続補正13】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図15

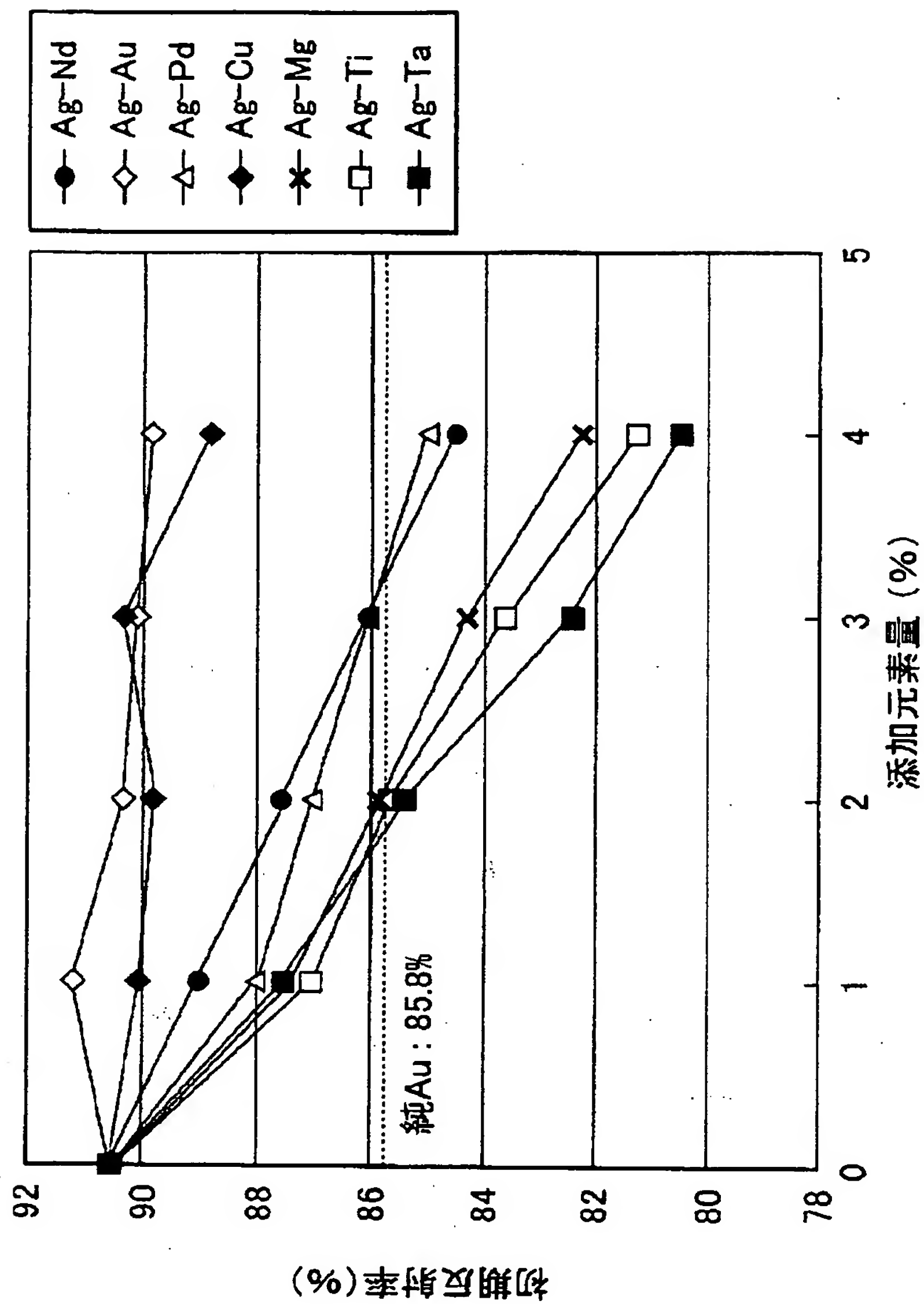
【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図15】





【手続補正14】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図16

【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【図16】



【手続補正書】

【提出日】平成14年3月15日(2002.3.15)

【手続補正15】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図17

【補正方法】削除

【手続補正16】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図18

【補正方法】削除

【手続補正17】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図19

【補正方法】削除

【手続補正18】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図20

【補正方法】削除

【手続補正19】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図21

【補正方法】削除

【手続補正20】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図22  
【補正方法】削除  
【手続補正21】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図23  
【補正方法】削除  
【手続補正22】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図24

【補正方法】削除  
【手続補正23】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図25  
【補正方法】削除  
【手続補正24】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図26  
【補正方法】削除



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**